

TRAITÉ
DE
CHIMIE GÉNÉRALE
ÉLÉMENTAIRE.

CHIMIE ORGANIQUE.



80006-1

Q 80006

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

ÉLÉMENTAIRE,

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

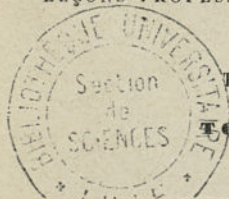
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

CHIMIE ORGANIQUE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

TROISIÈME ÉDITION.

TOME PREMIER.



L'usage de cet Ouvrage dans les Écoles publiques est autorisé par décision du Ministre de l'Instruction publique et de Cultes.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ	
Cote	547
Niv.	3
Salle	MAG
Inv.	80006-1

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,

DE BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1874

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tous droits réservés.





UNIVERSITY OF YORK
LIBRARY

03 91

A LA MÉMOIRE

DE MA FEMME ET DE MES DEUX ENFANTS

GEORGES & ANDRÉ CAHOURS.

PRÉFACE.



Dans cette troisième édition de mon *Traité de Chimie organique*, j'ai cru devoir adopter un plan différent de celui que j'ai suivi dans les deux précédentes, ce dernier me paraissant présenter au point de vue de l'enseignement des avantages réels qu'une longue expérience m'a permis de constater.

La Chimie organique a pris de tels développements dans ces dernières années, tant au point de vue purement spéculatif que par les importantes applications qui s'y rattachent, que j'ai pensé qu'il serait utile de remplacer l'unique Volume de 600 pages que j'avais consacré à l'étude de ces matières par trois Volumes de 400 à 430 pages. En donnant à cet Ouvrage un développement double, je puis, sans entrer dans des détails hors de propos, initier le lecteur aux plus importantes découvertes faites jusqu'à ce jour.

La Chimie, comme toutes les sciences en voie de formation, est destinée à subir d'assez importantes modifications dans des périodes de temps peu considérables; nous ne pouvons donc qu'enregistrer les faits, les coordonner de façon à pouvoir en tirer quelques règles générales, en nous montrant aussi sobre que possible d'hypothèses, à moins que celles-ci ne s'imposent en quelque sorte par les probabilités qu'elles présentent. Si les hypothèses, même les plus hardies, sont utiles aux chercheurs

qu'elles dirigent ou qu'elles soutiennent durant la route, souvent aride et pénible, qu'ils ont à parcourir, il faut en dégager, autant que possible, l'enseignement et n'offrir aux élèves qu'un terrain solide où le pied ne saurait leur manquer.

J'ai cru devoir exposer en premier lieu l'histoire des Hydrocarbures, auxquels nous rattacherons, par des méthodes simples, ce nombre pour ainsi dire illimité de substances dont la complication va s'augmentant progressivement pour aboutir finalement aux composés les plus compliqués et les plus altérables qui prennent naissance au sein de l'organisme vivant.

Le premier Volume comprendra donc, indépendamment de généralités sur les substances organiques et d'un exposé sommaire des méthodes de l'analyse immédiate et de l'analyse élémentaire, l'histoire des Hydrocarbures, divisés en quinze familles distinctes, ainsi que celle des Alcools qui s'y rattachent d'une manière si étroite.

Dans le deuxième, je passerai successivement en revue les Phénols, qui présentent un exemple d'isomérisie des plus curieux à l'égard des Alcools de la série aromatique, puis les Aldéhydes, nées de l'oxydation faible des Alcools, ainsi que les Acides auxquels elles viennent aboutir par une oxydation plus énergique. A l'occasion des Aldéhydes, et immédiatement après leur étude, je m'occuperai de celle des Acétones, qui ne sont autres en effet que des Aldéhydes, dans lesquelles une molécule d'hydrogène a été remplacée par un radical hydrocarboné.

Je ferai suivre cette étude de celle des Alcools diatomiques ou Glycols, à laquelle succédera celle des Phénols diatomiques et des différents Acides diatomiques et bibasiques artificiels ou naturels se rapportant à la série grasse et à la série aromatique.

Enfin le troisième Volume comprendra l'histoire des Alcools triatomiques ou Glycérines et des corps gras dont ils dérivent,

ainsi que celle des Acides polyatomiques qui s'y rapportent. Je tracerai très-succinctement ensuite l'histoire des bases naturelles, que je ferai suivre immédiatement de celle des bases artificielles, dont je décrirai, d'une manière détaillée, les divers modes de production. Après avoir indiqué les procédés de préparation de l'Urée, décrit ses propriétés principales et ses métamorphoses, je ferai connaître les diverses méthodes qui permettent de la produire artificiellement ainsi que les diverses Urées composées. A cette étude succédera celle des radicaux organométalliques, dont j'exposerai le mécanisme si simple de formation et dont je ferai comprendre les fonctions. Je terminerai enfin ce Volume par une étude sommaire des matières celluliques, amy-lacées et sucrées, ainsi que des principales matières azotées appartenant à l'organisme animal et végétal.

Cette nouvelle manière de procéder, dont j'ai pu constater par moi-même les heureux résultats, permet de faire suivre soit à l'élève, soit au lecteur, la filiation successive de composés dont la molécule va se compliquant de plus en plus et dont la génération se rattache de la manière la plus étroite et la plus logique aux binaires si simples qui forment le point de départ de ces études.

A. CAHOURS.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE PREMIER.

	Pages
Ressemblances entre les matières organiques et les substances minérales.....	1
Dérivation des substances organiques des binaires tels que l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniaque, etc.....	5
Développement d'une graine aux dépens des éléments de l'atmosphère.....	10
Relations observées entre la constitution des substances organiques oxygénées et l'eau, entre celle des substances azotées et l'ammoniaque; méthodes simples employées pour faire dériver un grand nombre de composés organiques de ces deux binaires.	13
Caractères physiques des substances organiques.....	19
Action de la chaleur sur les substances organiques.....	20
Altération spontanée des substances organiques, fermentation, putréfaction.....	21
Métamorphoses des substances organiques par les réactifs. Action de l'oxygène.....	22
Action de l'hydrogène.....	24
Action du chlore et du brome.....	25
Action du potassium et du sodium.....	27
Action de la potasse et de la soude.....	27
Action de la baryte.....	2
Action des acides : acides sulfurique et phosphorique.....	30
Acide azotique.....	31
Principes de l'analyse immédiate.....	31
Principes de l'analyse élémentaire.....	36
Dosage du carbone et de l'hydrogène.....	37
Dosage de l'azote.....	46
Dosage du chlore et du brome.....	50
Dosage du soufre.....	51
Détermination de l'équivalent d'une substance organique. Cas où elle est acide.....	52
Cas où elle est basique.....	54

	Pages.
Cas où elle est neutre. Densités de vapeur.	56
Méthode de Gay-Lussac.	57
Méthode de M. Dumas.	58
Anomalies que présentent ces densités dans quelques cas particuliers.	59
Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost.	62

CHAPITRE DEUXIÈME.

Hydrocarbures. État physique.	65
Examen de divers modes de production des hydrocarbures.	66
Polymérisation des hydrocarbures.	69
Méthode de M. Zincke pour la production d'hydrocarbures.	70
Méthode d'hydrogénation et de déshydrogénation des hydrocarbures.	71
Substitutions opérées dans les hydrocarbures.	72
Génération des alcools au moyen des hydrocarbures.	74
Génération des aldéhydes et des acides.	75
Classification des hydrocarbures en familles. Tableau représentant cette classification.	78
<i>Première famille.</i> — Hydrocarbures saturés. Paraffines.	81
Hydrogène protocarboné. Protylène et ses divers homologues.	83
<i>Deuxième famille.</i> — Oléfines. Caractères généraux.	102
Méthylène. Protène.	103
Gaz oléfiant ou éthylène. Deutène et ses divers homologues.	104
<i>Troisième famille.</i> — Caractères généraux.	129
Acétylène et ses divers homologues.	130
<i>Quatrième famille.</i> — Térébènes. Caractères généraux.	150
<i>Cinquième famille.</i> — Hydrocarbures aromatiques. Caractères généraux.	163
Benzine ou benzène et ses divers homologues.	165
<i>Sixième famille.</i> — Cinnamène.	198
<i>Septième famille.</i> — Naphthhydrène.	201
<i>Huitième famille.</i> — Naphtalène.	202
<i>Neuvième famille.</i> — Acénaphène. Diphényle.	209
<i>Dixième famille.</i> — Fluorène.	215
Stilbène ou toluylène.	216
<i>Onzième famille.</i> — Anthracène.	218
Alizarine.	222
Purpurine.	223
Phénanthrène.	224

	Pages.
<i>Douzième famille.</i> — Naphtaline benzylée.....	228
<i>Treizième famille.</i> — Pyrène.....	229
<i>Quatorzième famille.</i> — Chrysène.....	233
<i>Quinzième famille.</i> — Dinaphtyle.....	235

CHAPITRE TROISIÈME.

Alcools. Généralités.....	237
Génération au moyen des hydrocarbures.....	238
Alcools primaires, secondaires et tertiaires.....	239 et 240
Tableau représentant la classification des alcools.....	242
Isoméries dans les éthers cyanhydriques.....	244
" dans les éthers cyaniques.....	245
" dans les éthers sulfocyaniques.....	246
" dans les éthers nitreux.....	247
Alcools de la première famille. Alcools normaux.....	249
Esprit-de-bois ou alcool méthylique.....	250
Mercaptan méthylique.....	255
<i>Éthers simples de méthyle</i>	256
<i>Éthers composés de méthyle</i>	265
Oxyde de méthyle.....	266
Nitrate de méthyle.....	267
Nitrite de méthyle et nitrométhane.....	268
Cyanate de méthyle normal et anormal.....	270
Acide méthylsulfureux et sulfite de méthyle.....	271
Acide sulfométhylrique et sulfate de méthyle.....	275
Borates et silicates de méthyle.....	277
Cyanurate de méthyle et formiate de méthyle.....	278
Acétate de méthyle et ses divers homologues.....	280
Benzoate de méthyle.....	284
Salicylate de méthyle.....	285
Oxalate de méthyle.....	287
<i>Alcool.</i> Appareils employés pour sa distillation.....	289
Préparation de l'alcool anhydre.....	295
Action de l'oxygène, du chlore, etc., sur l'alcool.....	299
Mélanges d'alcool et d'eau. Alcoométrie.....	300
Richesses en alcool de certaines boissons spiritueuses.....	304
Action des bases et des sels sur l'alcool.....	306
Alcool sulfuré ou mercaptan.....	308
<i>Action des acides sur l'alcool.</i>	310
<i>Éthers simples.</i> — Chlorure d'éthyle.....	312
Bromure d'éthyle.....	315

	Pages.
Iodure d'éthyle.....	317
Cyanure d'éthyle et éthylcarbylamine.....	320
<i>Éthers composés.</i> — Éthers du premier groupe. Éther.....	322
Théorie de l'éthérification.....	326
Sulfure d'éthyle.....	329
Séléniure d'éthyle.....	332
Tellurure d'éthyle.....	333
<i>Éthers composés du second groupe.....</i>	334
Éther azoteux et nitréthane.....	336
Éther nitrique ou nitrate d'éthyle.....	338
Éthers cyaniques normal et anormal.....	339
<i>Éthers à radicaux d'acides bibasiques.</i> Éthers sulfureux et sulfuriques.....	344
<i>Éthers carboniques.</i> Acide carbovinique et carbonate d'éthyle... ..	352
<i>Éthers sulfocarboniques.....</i>	354
Xanthogénamide ou uréthane sulfurée.....	358
Éthers phosphoreux et phosphoriques.....	360
Éthers boriques et siliciques.....	362
Éthers formiques.....	366
Éther acétique et ses divers homologues.....	370
Éther benzoïque.....	373
Éther oxalique.....	376
<i>Alcool propylique.....</i>	382
Éthers simples du propyle.....	384
Éthers composés du propyle.....	387
<i>Alcool isopropylique.....</i>	396
<i>Alcool butylique de fermentation.....</i>	400
<i>Triméthylcarbinol.....</i>	404
<i>Alcool amylique.....</i>	406
<i>Alcool hexylique.....</i>	410
<i>Alcool heptylique.....</i>	413
<i>Alcool octylique ou caprylique.....</i>	414
<i>Alcool nonylique.....</i>	417
<i>Éthal ou alcool cétique.....</i>	418
<i>Deuxième famille.</i> — Alcool allylique.....	426
<i>Troisième famille.</i> — Alcool propargylique.....	437
<i>Cinquième famille.</i> — Alcools aromatiques.....	440
<i>Sixième famille.</i> — Alcool styrolique.....	441
Cholestérine.....	446

ADDITIONS ET CORRECTIONS.

Page 103, ligne 17, et donne naissance à des acides, en perdant H² et gagnant O², lire : à des acides bibasiques.

Page 236, ligne 30, à la suite de *ce qui justifie pleinement l'opinion émise par M. Laurent*, ajouter : En poursuivant, de concert avec M. Demarçay, l'étude des huiles que M. Laurent a mises si libéralement à notre disposition, nous sommes parvenus à en extraire, à l'aide de traitements successifs, par l'acide sulfurique et le carbonate de soude, les *hydrures d'amyle, d'hexyle, d'heptyle, d'octyle, de nonyle, de décyle* et de *duodécyle* dans un état de pureté parfaite, présentant l'identité la plus complète avec ces mêmes hydrocarbures extraits des pétroles d'Amérique. Un hydrocarbure bouillant vers 280 degrés, mais que nous n'avons obtenu qu'en proportions assez faibles, nous a paru présenter tous les caractères de l'*hydure de cétyle* ou d'*hexadécyle*. Ces faits confirment donc, de la manière la plus complète, l'opinion émise par M. Laurent relativement à la formation des paraffines dans la distillation des acides gras, au milieu d'un courant de vapeur aqueuse, à des températures voisines de 300 degrés.

Page 254, ligne 7, à la suite de *du bromoforme ou de l'iodoforme*, ajouter : La formation de ces produits serait due, suivant M. Lieben, à la présence de l'acétone dans l'esprit-de-bois employé.

Page 257, à l'occasion du *chloroforme*, nous croyons devoir donner quelques détails sur sa préparation et ses usages.

Dans les fabriques de produits chimiques, on se procure de grandes quantités de cette substance en opérant de la manière suivante : on introduit dans la chaudière d'un alambic, dont la capacité doit être environ triple du volume du mélange employé, 40 litres d'eau auxquels on ajoute 5 kilogrammes de chaux délitée, puis 10 kilogrammes de chlorure de chaux à l'état de bouillie, sur lesquels on verse 1 $\frac{1}{2}$ litre d'alcool à $\frac{90}{100}$.

L'appareil étant luté, on chauffe légèrement, et dès que la distil-

lation commence, on diminue le feu. Il se condense dans le récipient un liquide qui se sépare en deux couches, dont l'inférieure est du chloroforme presque pur. On le lave avec une dissolution étendue de carbonate de potasse, puis à l'eau pure; on le fait digérer pendant vingt-quatre heures sur du chlorure de calcium anhydre, on le distille enfin aux $\frac{4}{5}$.

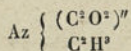
Ce composé, qui bout à la température de 60 degrés, et dont la tension de vapeur est très-appreciable à la température ordinaire, est l'anesthésique dont on fait aujourd'hui le plus fréquent usage.

Son action, environ dix fois plus intense que celle de l'éther, est aussi plus complète. On l'emploie d'ordinaire sous forme d'inhalations. On l'administre aussi quelquefois à l'intérieur comme calmant. Il faut en faire usage avec beaucoup de discernement, son emploi n'étant pas sans danger.

Page 272, pour la composition du cyanate de méthyle, substituer à la formule



la formule



TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE

CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE PREMIER.

GÉNÉRALITÉS. — ANALYSE IMMÉDIATE ET ÉLÉMENTAIRE.

Ce qu'on entend par *substances organiques*. — Ressemblances entre les composés organiques et les composés minéraux. — Dérivation des substances organiques à l'aide des binaires les plus simples étudiés dans le Cours de Chimie minérale : eau, acide carbonique, ammoniac. — Méthodes employées par le chimiste pour la reproduction des composés organiques. — Procédés mis en œuvre par la nature. — Développement d'une graine; expérience de M. Bous-singault. — Toutes les substances organiques ont un élément commun, le carbone. — Caractères physiques des substances organiques. — Action de la chaleur. — Action des réactifs. — Action de l'oxygène, de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'iode, du potassium et du sodium. — Action de la potasse, de la baryte et de la chaux, de l'ammoniac. — Action des acides sulfurique, phosphorique, azotique. — Principes de l'analyse immédiate. — Analyse élémentaire. — Dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brome, du soufre. — Détermination de l'équivalent d'une substance organique, et établissement de sa formule chimique; cas où elle est acide ou basique. — Détermination de l'équivalent d'une substance neutre, lorsqu'elle est volatile. — Densités de vapeur. — Méthode de Gay-Lussac. — Méthode de M. Dumas. — Anomalies signalées par M. Cahours. — Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost.

Généralités sur les Matières organiques.

§ 1. Je me propose de traiter, dans cet Ouvrage, des composés auxquels on a donné, fort improprement, le nom de *ma-*

tières organiques, par ce seul fait qu'elles tirent leur origine des êtres organisés, mais qu'il serait plus philosophique de considérer comme des combinaisons du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, séparés ou réunis.

En étudiant attentivement ces substances, si nombreuses et si variées, on reconnaît bientôt qu'elles se séparent en deux groupes, dont l'un renferme un nombre d'espèces, pour ainsi dire, illimité, tandis que le second comprend seulement quelques espèces distinctes.

Dans ce dernier viennent se placer les produits qui sont essentiels à l'accomplissement de l'acte vital et que, pour cette raison, on désigne sous le nom de *substances organisées* : telles sont la fibrine, l'albumine, la caséine, la cellulose, le gluten, etc. Le premier renferme des composés qui, désignés sous le nom de *substances organiques*, ne diffèrent, en réalité, des combinaisons minérales qu'en ce qu'en général, leur molécule étant plus complexe et par le nombre des corps élémentaires qui entrent dans leur composition et par le nombre des atomes de chacun de ces éléments, ils présentent une plus grande altérabilité. Cette tendance à se détruire facilement sous les plus faibles influences, qui s'explique facilement par la complexité de leur molécule, imprime à ces produits une physionomie particulière, qui leur donne quelque ressemblance avec les êtres organisés dont ils proviennent et qui, par suite, a conduit les chimistes à en faire un groupe à part.

Cette distinction de matières minérales et de matières organiques n'a pas de raison d'être aujourd'hui, et l'on ne saurait, en effet, invoquer aucun argument plausible pour établir cette différence. Disons-nous, par exemple, que l'acide carbonique, l'eau, l'ammoniaque sont des combinaisons minérales, parce que nous pouvons leur donner naissance par l'union directe des éléments qui les constituent, alors que nous voyons ces mêmes produits prendre constamment naissance dans la décomposition spontanée qu'éprouvent après leur mort tous les êtres organisés?

Le chimiste peut aujourd'hui créer, à l'aide d'éléments purement inorganiques et par l'intervention de méthodes simples, des composés parfaitement identiques à ceux que la plante ou l'animal

sont susceptibles d'élaborer, sous l'influence de la vie, et qui, devenus inutiles pour eux, sont, par suite, rejetés au dehors.

Mais en est-il de même en ce qui concerne la matière organisée, isolée de l'être vivant, de la fibrine ou du gluten, par exemple? Non, évidemment; et, lors même que les méthodes dont nous disposons nous permettraient de reproduire artificiellement l'une quelconque de ces matières, il n'en existerait pas moins un abîme infranchissable entre cette production et celle de l'organisme le plus simple.

Le chimiste pourra peut-être arriver, un jour, à reconstituer les divers principes immédiats, même les plus complexes, qui constituent la graine ou l'œuf, point de départ de tout être organisé; mais, à coup sûr, il ne refera jamais une graine ou un œuf quelconques, susceptibles de reproduire, dans les conditions où la graine ou l'œuf se développent, des espèces vivantes appartenant au règne animal ou végétal, connues ou présentant avec elles quelques ressemblances. Il ne déposera jamais, dans cette graine ou dans cet œuf, cet inconnu, ce germe qui, fécondé sous des influences particulières, leur assurera la descendance d'êtres identiques.

On peut certes dire, en toute assurance, qu'à l'époque où la matière organisée fit son apparition à la surface de la terre, alors que les circonstances extérieures devaient être peu différentes de ce qu'elles sont aujourd'hui, ces mêmes éléments, à l'aide desquels il nous serait impossible de lui donner naissance aujourd'hui furent également inaptes à l'engendrer.

Il faut donc admettre, de toute nécessité, à un moment donné, l'intervention d'une force, dont l'essence nous est complètement inconnue et qui ne pouvait évidemment fonctionner à une époque où la température élevée de notre planète s'opposait à l'existence de tout organisme vivant à sa surface.

S'effectua-t-il, sous le souffle tout-puissant d'une essence infinie, alors que tout se trouvait admirablement préparé sur la terre pour que la vie pût s'y manifester, une création de toute pièce d'êtres dont la descendance s'est perpétuée et se perpétuera jusqu'à ce que les conditions de développement des êtres organisés n'y soient plus possibles?

Les germes de ces êtres si variés existaient-ils répandus dans l'espace et se développèrent-ils à la surface de la terre, à la manière de ceux qui sont tenus en suspension dans notre atmosphère, et que nous voyons se développer sous nos yeux toutes les fois qu'ils se trouvent placés dans des circonstances favorables à leur évolution?

Ou bien encore la matière brute s'organisa-t-elle sous l'influence de quelque agent mystérieux répandu dans les espaces célestes?

Ici nous ne pouvons même formuler aucune hypothèse; car nous ne pourrions que nous égarer dans le labyrinthe des conjectures, où nul fil ne saurait nous servir de guide.

Que le chimiste manie la matière inorganique de manière à lui donner toutes les formes, tous les aspects imaginables, qu'il reproduise, à son aide, des espèces identiques à celles que sécrètent et qu'excrètent les êtres vivants, qu'il donne naissance à des composés semblables, en nombre, pour ainsi dire, illimité: c'est une puissance immense dont il dispose et peut-être un jour, à l'aide de ces études, poursuivies avec ardeur, parviendra-t-il à connaître, d'une manière certaine, le véritable arrangement des atomes dans les molécules. En tout cas, il n'arrivera jamais à produire que des composés inertes, comme les éléments dont il dispose pour les façonner.

Les substances organiques proprement dites étant, en effet, entièrement assimilables aux composés inorganiques, nés sous l'influence des forces dont nous disposons, il n'est pas plus extraordinaire de refaire artificiellement de l'alcool, de l'acide formique et de l'urée, que de l'eau, de l'acide chlorhydrique ou du sel marin. Mais, quand il s'agit de reproduire les substances qui jouent un rôle essentiel dans l'accomplissement des phénomènes de la vie, notre impuissance éclate de la manière la plus complète. Combien nous sommes plus éloignés encore de la faculté de reproduire l'organisme, même le plus rudimentaire: je veux parler de la cellule! Loin, en effet, de pouvoir reproduire la moindre substance organisée, le chimiste, dès qu'il touche à l'une de ces matières, la détruit pour la ramener à des formes purement minérales. Supposer que le chimiste pourra jamais refaire

le moindre organisme serait évidemment se livrer à l'une de ces illusions qu'un immense orgueil est seul capable de faire concevoir.

Vous comprendrez, d'après cela, que la matière organisée, que ses fonctions, que ses transformations, tant qu'elle est soumise à l'action vitale, nous préoccuperont peu.

Laissons au physiologiste le soin d'étudier les modifications qu'elle peut éprouver au sein de l'organisme, soit alors que des conditions anormales s'y manifestent spontanément, soit lorsqu'il les fait naître par l'intervention des agents chimiques, dont il peut disposer, et bornons notre rôle à suivre les transformations que nous pouvons produire, en dehors de la vie, sur les molécules, plus ou moins complexes, qui nous sont fournies par le monde minéral ou organique, les horizons qui s'ouvrent devant nous sont encore assez vastes; et gardons-nous surtout des hypothèses, à moins que, semblables à un fanal, elles ne servent à éclairer progressivement notre route.

§ 2. Le carbone, ayant une grande affinité pour l'oxygène, ne forme, avec ce corps, qu'un nombre très-limité de composés. Son affinité pour l'hydrogène étant beaucoup plus faible, on devait pouvoir réaliser des combinaisons nombreuses de ces deux corps. Ce que la théorie faisait prévoir, l'expérience est venue le confirmer de la manière la plus complète. Associé à ces deux éléments, il forme un nombre, pour ainsi dire, illimité de composés, dont l'existence peut être aussi facilement réalisée que prévue, à l'aide de règles que je vais vous faire connaître. Il en serait de même des composés quaternaires, résultant de l'association du carbone avec l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.

Je vous ai dit précédemment que le carbone, doué d'une faible affinité pour l'hydrogène, était, par suite, susceptible de former avec ce corps des composés nombreux. Néanmoins la production d'un seul par voie directe a pu jusqu'à présent être réalisée; mais, à l'aide de voies détournées, que nous apprendrons à connaître, on peut en obtenir un très-grand nombre. Or, parmi ces derniers, il en est un dans lequel le carbone est saturé, c'est-à-dire qu'il y est uni à la plus grande quantité d'hydrogène à laquelle

il puisse se combiner. Le composé qui se dégage des eaux stagnantes, au fond desquelles il a pris naissance, par la décomposition spontanée des végétaux herbacés et que, pour cette raison, on désigne sous le nom de *gaz des marais*, réalise précisément cette condition.

En effet, les combinaisons du carbone à saturation étant représentées par la formule générale



X étant de l'oxygène, du soufre, du chlore, etc., le gaz des marais sera nécessairement représenté par la formule très-simple



Ajoutons successivement à la formule de ce composé ($C^2 H^2$) répété 1, 2, 3, 4, ..., n fois, et nous aurons la série continue



qui constitue ce que l'on appelle une *série homologue*, chaque terme présentant les propriétés fondamentales de la série tout entière.

Prenons dans cette série le terme



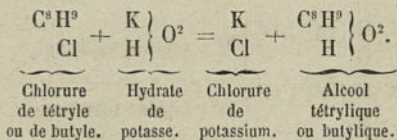
que nous désignerons sous le nom de *tétrylène* en raison du rang qu'il occupe, et faisons agir sur ce produit le chlore qui, en vertu de son affinité pour l'hydrogène, que la lumière ou la chaleur lui permettront de satisfaire facilement, donnera naissance à de l'acide chlorhydrique, en quantité d'autant plus considérable que le contact aura été prolongé davantage, en

même temps que chaque atome d'hydrogène éliminé sera remplacé par 1 atome de chlore, de telle sorte que l'équilibre primordial de la molécule se trouve parfaitement conservé.

Le premier dérivé résultant de cette substitution, que nous représenterons par la formule

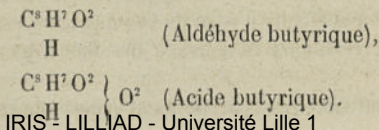


étant placé dans des conditions convenables, mis en présence de l'hydrate de potasse, par exemple, pourra facilement échanger son chlore contre le résidu HO^2 , en vertu d'une double décomposition fort simple, de laquelle naîtront, d'une part, du chlorure de potassium et, de l'autre, un alcool homologue de celui que l'on retire du vin, en retraçant les propriétés de la manière la plus fidèle, et que nous désignerons, par suite, sous le nom d'alcool *tétrilyque* ou *butylique*; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

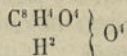


L'alcool butylique ainsi produit, étant soumis à des influences oxydantes, se change d'abord, par perte d'une partie de son hydrogène, en un composé qui présente l'analogie la plus parfaite avec l'aldéhyde vinique, et, par une oxydation ultérieure, en un véritable acide, l'acide butyrique, dont les propriétés sont entièrement calculées sur celles de l'acide acétique (vinaigre) qui, comme chacun sait, est le résultat de l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin.

Les produits résultant de cette action successive de l'oxygène sont représentés par les formules

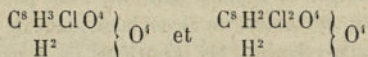


Soumis à l'action d'une oxydation plus énergique et très-prolongée, l'acide butyrique se transforme à son tour en un composé

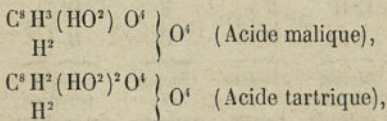


qu'on rencontra pour la première fois dans l'ambre jaune ou succin, et que, pour cette raison, on désigna sous le nom d'acide *succinique*.

Ce dernier, en échangeant 1 ou 2 molécules d'hydrogène contre des quantités de chlore équivalentes, donne ainsi naissance aux deux produits



qui, par la substitution de l'hydroxyle HO^2 au chlore qu'ils renferment, peuvent engendrer à leur tour les acides



qu'on rencontre dans un grand nombre de fruits acides et que, jusque dans ces dernières années, on avait crus ne pouvoir être engendrés qu'au sein des végétaux sous l'influence de la force vitale.

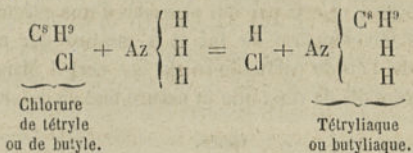
Si, au lieu de faire agir la potasse sur le produit



nous faisons intervenir l'ammoniaque en dissolution alcoolique, nous verrons se produire, par suite d'une double décomposition semblable à la précédente, un composé basique qui, présentant une constitution analogue à celle de l'ammoniaque, en reproduit les principales réactions et possède des fonctions exactement semblables.

L'équation suivante rend parfaitement compte de la production

de ce composé :



On peut donc, comme on voit, faire découler d'un binaire fort simple des composés de plus en plus complexes.

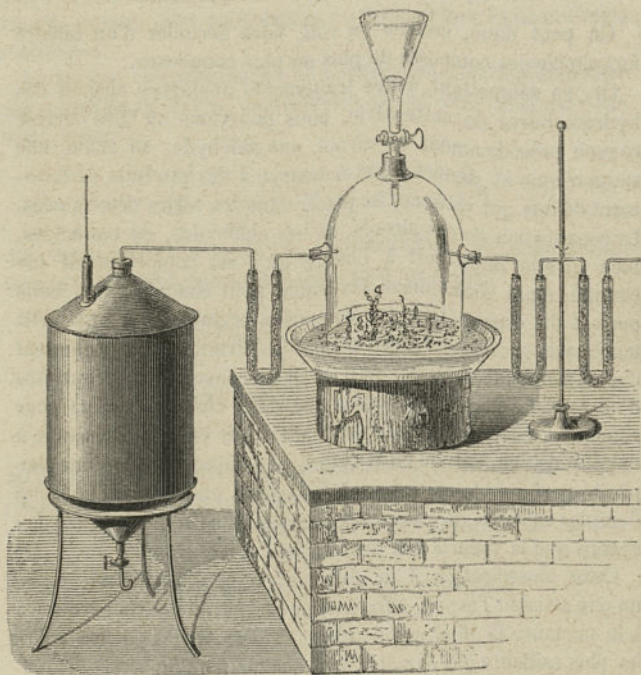
Or, en soumettant à des traitements analogues chacun des hydrocarbures de cette série, nous pourrions en faire dériver comme précédemment un alcool, une aldéhyde, un acide, une ammoniaque et donner ainsi naissance à des produits parfaitement définis qui viennent se placer dans des séries déterminées. La constitution de ces alcools, de ces aldéhydes, de ces acides, bien qu'elle nous soit à l'heure qu'il est complètement inconnue, étant exactement semblable pour chacun d'eux, nous permet de classer tous les composés organiques en un petit nombre de groupes ou familles dont les divers termes présentent des ressemblances telles, qu'il suffit de connaître les propriétés d'un terme convenablement choisi dans chacune d'elles pour connaître les propriétés de la famille tout entière. Présentée à ce point de vue, l'étude de la Chimie organique devient d'une simplicité parfaite; le regard peut facilement embrasser d'un coup d'œil les milliers de composés connus et ceux plus nombreux encore que la théorie fait pressentir.

Cette classification à la fois simple et méthodique, outre qu'elle satisfait l'esprit, offre cet immense avantage de permettre à la mémoire la plus ordinaire de retenir facilement les traits les plus saillants qui caractérisent chaque famille.

§ 3. Ainsi se manifeste, pour le chimiste, cette faculté de créer dans son laboratoire, à l'aide de méthodes et d'appareils d'une simplicité parfaite, des produits de composition simple ou complexe qu'on croyait ne pouvoir être engendrés que sous l'influence de cette force mystérieuse qu'on appelle la vie. Aussi non seulement, depuis cinquante ans, les chimistes ont-ils reproduit une foule de corps identiques à ceux qui sont élaborés par les êtres

vivants, mais ils ont pu donner naissance à des milliers de substances analogues, et cela par des procédés d'une exécution facile que je vous développerai au fur et à mesure que nous nous occuperons de l'étude particulière de ces corps. Mais combien ceux-ci diffèrent-ils de ceux que la nature met en œuvre! car les

Fig. 1.



composés dont la variété de formes et de propriétés nous étonne, elle les crée à l'aide de quelques composés binaires répandus dans l'atmosphère, tels que l'acide carbonique, l'ammoniaque, la vapeur aqueuse sous l'influence de la lumière et de la chaleur solaires, ainsi qu'il est facile de le démontrer à l'aide d'une expérience fort simple qu'on doit à M. Boussingault.

Qu'on introduise une graine quelconque dans un sol artificiel entièrement privé de matière organique, et confinée dans une atmosphère limitée ne renfermant que de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de la vapeur aqueuse et des traces d'un sel ammoniacal en dissolution, et bientôt on verra sortir de cette graine des racines qui s'enfonceront dans ce sol artificiel, tandis que de l'autre côté s'élèvera dans l'atmosphère une tige qui se garnira de feuilles d'où naîtront des fleurs auxquelles succéderont des graines identiques à la graine mère.

Or, si le sol dans lequel nous avons semé la graine est du sable quartzeux lavé d'abord à l'acide sulfurique concentré, puis soumis à la calcination après des lavages à l'eau, dans le but de détruire toute trace de matière organique, si le développement de cette graine s'est effectué sous une cloche à l'abri de toute poussière organique et en présence seulement des binaires eau, acide carbonique et ammoniacque, il faut bien admettre que c'est à l'aide de ces binaires seuls que se sont formés dans les racines, dans la tige, les feuilles, les fleurs et les fruits qui leur succèdent, ces substances si variées que l'analyse immédiate nous y fait découvrir.

Cet exemple vous démontre quelle différence il existe entre les procédés si simples employés par la nature et ceux dont nous faisons usage pour produire tous ces composés dont la variété nous étonne. Tandis qu'il nous faut tout un arsenal de réactifs et souvent une température supérieure à 100 degrés pour engendrer des produits d'une grande simplicité, la nature, à l'aide de quelques binaires et dans des limites de température des plus restreintes, crée, indépendamment de ces substances de composition si simple que seules nous savons reproduire, les composés les plus complexes.

§ 4. Quoi qu'on en ait dit, on n'est point parvenu, jusqu'à présent, à connaître la constitution intime des corps, à pouvoir assurer, d'une manière certaine, de quelle façon les atomes sont disposés, les uns par rapport aux autres, dans les molécules composées.

Certains arrangements peuvent, d'après des réactions déterminées, présenter plus de probabilités que d'autres; mais il y a loin de là à la certitude absolue.

Ce que nous pouvons dire en toute sûreté, c'est que les analogies que présentent entre eux les différents termes d'une série sont tellement étroites que, si la constitution de l'un d'eux vient à nous être connue, celle des autres nous sera nécessairement dévoilée; de là l'immense avantage de la classification des composés organiques en séries.

Un même composé pouvant naître de réactions très-diverses et présentant, quel que soit son mode de production, l'identité la plus parfaite, il est donc complètement impossible de déduire sa constitution d'après son origine, car il y en aurait alors autant que de modes de production.

Un exemple bien simple va me permettre d'établir ce que j'avance : l'acide formique peut naître, en effet, comme on sait, soit de l'oxydation de l'alcool méthylique, soit de l'union de l'oxyde de carbone et de l'eau, soit enfin de l'accouplement de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Quelle sera, d'après cela, la constitution véritable de l'acide formique? Il en sera de même des divers homologues de ce composé, qui peuvent également naître soit de l'oxydation des homologues de l'alcool méthylique, soit enfin de l'action de l'oxyde de carbone sur les méthylate, éthylate, amylate, etc., de potasse, soit enfin de l'accouplement de l'acide carbonique avec les homologues de l'hydrogène.

Comme on peut passer d'un alcool à l'acide qui lui correspond, par l'intermédiaire d'une aldéhyde, et revenir d'un acide à l'alcool générateur, en repassant par cette même aldéhyde, ce qui révèle entre ces corps des liens de parenté très-étroits, il est permis, en bonne logique, de considérer tout acide comme l'oxyde d'une aldéhyde; mais, comme nous pouvons également former cet acide en faisant agir l'acide carbonique sur un hydrocarbure en présence d'un métal alcalin et que, d'une autre part, on peut résoudre cet acide en acide carbonique et en ce même hydrocarbure, sous l'influence des alcalis et d'une température convenablement élevée, il paraît tout aussi raisonnable d'attribuer à cet acide une constitution basée sur cette seconde réaction. Et cependant, très-probablement, ni l'un ni l'autre de ces modes de production ne rend compte de la manière dont sont

arrangés les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la molécule de l'acide.

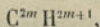
Que nous déduisons de l'un de ces modes de production d'un composé le point de vue qui nous paraîtra le plus convenable pour y rattacher les dérivés qui peuvent en naître, rien de plus juste, et c'est à cette manière de procéder que l'on doit les progrès rapides et considérables qu'a faits la Science.

Qu'après avoir discuté plusieurs modes d'arrangement on adopte celui qui paraît le plus probable et que l'on y subordonne la constitution de tous les composés qui se rattachent à la substance prise pour type, rien de meilleur et je dirai de plus philosophique ; mais non de donner l'arrangement que l'on adopte comme une chose absolue et définitive. Aujourd'hui, pas plus qu'il y a quarante-cinq ans, nous ne pouvons aller au delà des compositions équivalentes de M. Chevreul.

§ 5. En faisant dériver les différentes combinaisons oxygénées de l'eau, les composés azotés de l'ammoniaque, en établissant des séries basées sur ce mode de production, Gerhardt a rendu un immense service à la Science, en facilitant une étude qui présentait des difficultés inextricables, à une époque où l'on ne connaissait pas la vingtième partie des composés que nous connaissons aujourd'hui.

Sans avoir un seul instant la pensée de vous donner comme étant connue la constitution de l'alcool et de ses homologues, des aldéhydes, des éthers, des acides, etc., qui s'y rattachent, j'adopterai dans cet Ouvrage les idées de Gerhardt, en y ajoutant toutefois quelques-unes des modifications que le développement de la science y a apportées. Je vous ferai voir comment, en supposant que cette constitution soit vraie, on peut rattacher ces composés par des réactions simples et comment, en groupant les composés analogues en séries, cette étude devient à la fois simple et attrayante.

Remplaçons, dans la molécule d'eau considérée sous 4 volumes, une des deux molécules d'hydrogène qu'elle renferme par un radical hydrocarboné de la forme



et nous allons engendrer les divers alcools du premier groupe ;

si nous remplaçons la seconde molécule d'hydrogène par ce même radical, nous obtiendrons l'éther, qui se rattache à chacun de ces alcools; cette seconde molécule d'hydrogène est-elle remplacée par un radical semblable, mais différent, nous donnerons naissance aux éthers mixtes; mettons-nous enfin à la place du radical hydrocarboné, des radicaux d'acide, nous obtiendrons les différents éthers composés.

Si, de chacun de ces alcools, nous soustrayons 2 molécules d'hydrogène, sans rien mettre à la place, nous obtiendrons les composés désignés sous le nom d'*aldéhydes*; puis, si nous ajoutons à ces derniers 2 molécules d'oxygène, nous obtiendrons finalement les différents acides qui s'y rattachent.

Si, dans ces diverses aldéhydes, nous remplaçons 1 molécule d'hydrogène par les radicaux hydrocarbonés précédents, nous engendrerons une série de produits qui présenteront, les uns par rapport aux autres, des propriétés exactement semblables, dans lesquelles nous retrouverons les traits principaux de l'aldéhyde génératrice. Ces composés qui, de même que les alcools et les aldéhydes, forment un groupe parfaitement distinct, constituent la famille des *acétones*.

Vous voyez par ces exemples que, à l'aide d'un mécanisme des plus simples, au moyen de réactions d'une exécution facile, on peut déduire du corps qui nous est le plus familier, de l'eau, des milliers de produits qui, suivant la nature du corps qui vient se substituer à l'hydrogène, présentent, avec ce composé, des liens de parenté très-étroits ou s'en éloignent d'une manière plus ou moins notable.

Ces considérations ingénieuses de Gerhardt, étendues par Williamson, ont été des plus fécondes pour le développement de la Chimie organique.

Remplaçons l'eau par son analogue, l'acide sulfhydrique, et nous pourrons, à l'aide de substitutions semblables aux précédentes, engendrer toute une série de composés sulfurés, dont les fonctions sont entièrement analogues à celles des combinaisons oxygénées correspondantes.

A l'ammoniaque, à l'hydrogène phosphoré, etc., nous pouvons rattacher pareillement, à l'aide de méthodes semblables aux pré-

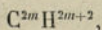
cédentes, une série de composés, qui présentent la plus exacte ressemblance avec la substance génératrice.

§ 6. Si maintenant nous supposons que 2 molécules d'eau, d'acide sulfhydrique, d'ammoniaque, etc., se soudent l'une à l'autre, se condensent de manière à n'en faire qu'une seule et que, dans ces molécules ainsi doublées, nous déterminions des substitutions semblables aux précédentes, nous donnerons naissance à des composés d'une atomicité double : tels sont les acides sulfurique, tartrique, oxalique, etc., les glycols, les diamines.

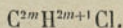
Si 3 molécules d'eau, d'ammoniaque, etc., se groupent à leur tour, de manière à n'en former qu'une seule, nous pourrions encore, à l'aide de substitutions faciles à réaliser, faire jaillir des composés doués d'une atomicité triple. C'est ainsi que nous donnerons naissance aux acides phosphorique et citrique, aux glycérines, aux triamines.

Or, jusqu'à présent, nous n'avons pu souder l'une à l'autre, ni 2, ni 3, ni 4, etc., molécules d'eau, ni 2, ni 3, ni 4, etc., molécules d'ammoniaque ; mais, ce que nous n'avons pu faire avec ces molécules prises séparément, nous pouvons le réaliser par l'intervention d'un ciment hydrocarboné ; c'est ce qu'il me sera facile de vous faire comprendre, à l'aide des expériences que je vais vous rapporter.

Considérons la série homologue des hydrocarbures saturés



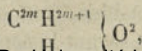
et faisons agir le chlore sur ces composés ; nous obtiendrons, comme premier terme de cette action,



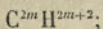
Si nous faisons agir ce produit sur l'hydrate de potasse



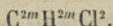
nous obtiendrons, ainsi que nous l'avons fait voir plus haut, § 2, une série d'alcools monoatomiques



commençant à l'alcool méthylique et se terminant à l'alcool mé-
lissique, composés qui présentent, les uns par rapport aux
autres, des analogies de propriétés tout aussi étroites que celles
que l'on observe entre le chlore et le brome. Continuons à faire
agir le chlore sur l'hydrocarbure saturé



le second terme résultant de cette action aura nécessairement
pour formule



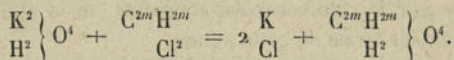
Si nous le mettons, comme précédemment, en présence de l'hy-
drate de potasse, nous verrons une réaction toute semblable se
produire. L'affinité du chlore pour le potassium, qui, dans ce
cas comme dans la formation des alcools monoatomiques, déter-
mine la réaction, exige, pour se satisfaire, l'intervention d'une
double molécule de l'hydrate alcalin. Or, au moment où cette
réaction s'accomplit, les 2 molécules du résidu de l'hydrate



se soudent, par l'intermédiaire du résidu



qui tient la place de 2 molécules d'hydrogène, pour engendrer
la nouvelle combinaison; c'est ce qu'exprime l'équation sui-
vante :

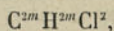


Le nouveau composé formé dans ces circonstances, que l'on
peut ainsi considérer comme dérivant de 2 molécules d'eau réu-
nies en une seule, renfermant, par suite, 2 molécules d'hydrogène
disponibles, pourra les échanger successivement contre une sé-
rie de radicaux simples ou composés et donner, par suite, nais-
sance à deux fois plus de composés que les alcools monoato-
miques.

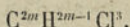
Ces composés remarquables, dont on doit la découverte à
M. Wurtz, ont reçu de ce savant le nom de *glycols*, qui rappelle

leur double parenté avec les alcools monoatomiques, dont l'alcool ordinaire est le représentant, et les alcools triatomiques, dont la glycérine peut être considérée comme le type.

On peut engendrer pareillement des alcools triatomiques, à l'aide de réactions calquées sur les précédentes. En effet, si nous faisons agir le chlore sur le second terme



le premier dérivé qui s'en déduira sera



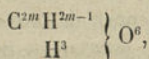
Faisons agir comme précédemment ce composé sur l'hydrate de potasse : 3 molécules de ce corps devront nécessairement intervenir pour que l'affinité des 3 molécules de chlore puisse se satisfaire ; dès lors le résidu



devra prendre la place des 3 molécules de potassium et, s'accouplant au résidu



il donnera, par suite, naissance au composé



qui, renfermant 3 molécules d'hydrogène disponibles, pourra les échanger contre des radicaux simples ou composés, à la manière de l'alcool ordinaire et, par suite, engendrer un nombre de combinaisons trois fois plus considérable que ne peuvent le faire les alcools monoatomiques.

Si, au lieu de faire réagir des composés de la forme

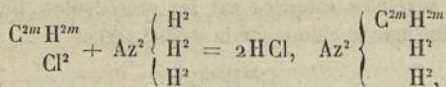


sur l'hydrate de potasse, nous les mettons en présence d'une solution alcoolique d'ammoniaque, le mélange étant enfermé dans des tubes scellés à la lampe et soumis pendant un certain nombre d'heures à la température du bain-marie ou mieux d'une température de 120 degrés, 2 molécules d'ammoniaque pourront se

souder ensemble comme tout à l'heure 2 molécules d'eau, par l'intervention du ciment hydrocarboné



par suite nous aurons

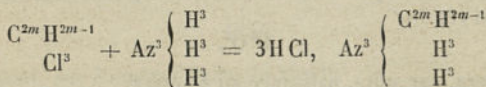


c'est-à-dire une ammoniaque diatomique ou *diamine*, qui exigera, pour sa saturation, 2 équivalents d'un acide monobasique.

L'ammoniaque, agissant pareillement sur un composé de la forme



dans les circonstances que nous avons indiquées précédemment, nous permettra d'obtenir par un mécanisme semblable une base triatomique, une *triamine*; c'est ce qu'exprime l'équation



§ 7. De ce que nous venons de dire dans les pages précédentes, il ressort que les substances organiques proprement dites ne doivent renfermer dans leur plus grand état de complexité que 4 éléments, savoir : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Quant aux substances complexes qui jouent un rôle plus ou moins important dans l'acte vital et, par suite, dans les organismes d'où nous les retirons à l'aide des procédés de l'analyse immédiate, elles renferment, indépendamment de ces 4 éléments, de faibles proportions de matières minérales dont la nature varie avec les espèces. Ces dernières, qui paraissent liées de la manière la plus étroite à leur existence et qui restent sous forme de cendres lorsqu'on les brûle au contact de l'air, ne sauraient être du reste assimilées par les plantes que lorsqu'on les leur présente dans des conditions particulières et parfaitement déterminées.

Pour le prouver, prenons un exemple : considérons un grain

de froment et suivons son développement. Après avoir donné successivement une tige, des feuilles, etc., il donne finalement un épi renfermant des graines identiques à la graine mère. Or, si nous analysons la tige, nous trouvons qu'elle renferme une assez forte proportion de silice qui détermine sa rigidité; l'analyse des graines nous démontre d'autre part qu'elles contiennent des proportions relativement assez fortes de phosphates.

Dès lors, si nous semons des graines de froment dans un sol siliceux, mais presque entièrement dépourvu de phosphates, elles donneront de belle paille et des épis chétifs, tandis que, dans un sol riche en phosphates et pauvre en silice, la paille sera grêle et les épis chargés de grains; d'où l'on conclut que, pour que le froment atteigne son maximum de développement en dehors des conditions atmosphériques qui exercent également leur part d'influence, l'association des phosphates et de la silice en de certaines proportions est nécessaire.

L'analyse des cendres fournies par un végétal éclairera donc l'agriculteur sur la nature des matières minérales qu'il doit fournir au sol, indépendamment des engrais. On se rend donc ainsi compte de la pratique qui consiste à brûler les plantes sur le sol même où elles ont végété après que la récolte a été faite.

§ 8. Toutes les matières retirées du règne organique ne présentent pas une composition quaternaire; ainsi le ligneux, l'amidon, le sucre, l'acide tartrique, etc., contiennent seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Quelques composés ne renferment que du carbone et de l'hydrogène: tels sont les huiles de térébenthine, de citron, de poivre, etc. D'autres ne contiennent que du carbone et de l'oxygène. Exemples: acides oxalique et mellitique anhydres.

Il en est enfin qui ne comptent au nombre de leurs éléments que du carbone et de l'azote: tel est le cyanogène.

Les substances organiques, qu'elles possèdent une composition simple ou complexe, ont donc toutes un élément commun, le carbone; d'où l'on doit conclure que l'étude des matières organiques n'est autre que celle des combinaisons de ce corps.

§ 9. Toutes les substances organiques sont solides ou liquides à la température ordinaire; leurs autres propriétés physiques

varient beaucoup de l'une à l'autre. Ainsi les unes sont volatiles : tels sont l'alcool, l'éther, le camphre, l'acide benzoïque, les huiles essentielles, etc.; d'autres peuvent se vaporiser, en grande partie, dans un gaz inerte : tel est l'indigo; d'autres enfin, et ce sont les plus nombreuses, sont absolument fixes.

Les premières n'éprouvent aucune altération lorsqu'on les distille.

Les secondes se décomposent partiellement, les gaz produits entraînant avec eux la partie de la substance qui a échappé à la décomposition.

Les dernières éprouvent une décomposition complète et donnent des produits variables avec la nature de la substance soumise à la distillation, ainsi qu'avec la température à laquelle elle est exposée.

Ces produits sont, pour les substances exemptes d'azote, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des carbures gazeux d'hydrogène, de l'acide acétique et des huiles empyreumatiques.

Celles qui sont azotées fournissent, en outre, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque qui s'unit aux acides formés en même temps qu'elle.

Il arrive quelquefois que la substance soumise à la distillation, bien que susceptible de se détruire complètement lorsqu'on élève brusquement sa température, se dédouble en produits qui présentent avec elle une relation des plus simples lorsqu'on la soumet à l'action d'une chaleur ménagée : tels sont les acides citrique, tartrique, malique, gallique, etc. On donne aux substances formées dans ces circonstances le nom de *produits pyrogénés*.

La chaleur produit quelquefois des phénomènes de dimorphisme : tel est le cas du sucre candi, qui, chauffé jusqu'à la fusion, se transforme en une matière transparente, d'aspect vitreux, à laquelle on donne le nom de *sucre d'orge*. La composition de ces deux corps est exactement la même, mais leurs propriétés physiques ont éprouvé des modifications notables. C'est ainsi que le sucre d'orge a perdu la faculté de cristalliser, et qu'il n'a besoin pour fondre que d'une température de 90 degrés, tandis

que le sucre cristallisé exige une température d'environ 180 degrés. Cette modification curieuse tient à la même cause que celle qui change le soufre dur en soufre mou, et le sucre d'orge ne diffère, en effet, du sucre cristallisé que par la fixation d'une certaine quantité de calorique latent.

La chaleur produit quelquefois aussi des phénomènes d'isomérisie : tel est le cas de l'albumine liquide, dont la chaleur détermine la coagulation.

§ 10. Certaines matières organiques, lorsqu'elles sont humides ou dissoutes, se décomposent spontanément à la température ordinaire. Les conditions les plus propres à opérer ces décompositions sont un air marquant 80 degrés à l'hygromètre de Saussure, et une température comprise entre 15 et 30 degrés. Les deux extrêmes de l'échelle thermométrique sont, au contraire, favorables à la conservation de ces substances.

On désigne les phénomènes produits dans ces circonstances sous les noms de *fermentation*, de *putréfaction*, d'*érémacausie*, suivant la nature des substances auxquelles ils s'appliquent et des produits qui en sont la conséquence.

L'oxygène favorise en général ces sortes de décompositions.

L'eau n'agit presque jamais à froid sur ces substances que comme dissolvant. Celles où l'oxygène prédomine sont en général très-solubles; celles qui sont riches en carbone et en hydrogène s'y dissolvent à peine, au contraire, tandis qu'elles se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles, corps qui renferment comme eux ces éléments en forte proportion.

§ 11. L'azote, le carbone, le bore, le silicium sont sans action sur les substances organiques.

Les autres corps simples, ainsi qu'un grand nombre de corps composés, déterminent, par leur contact avec ces produits, des métamorphoses dont je vais indiquer le sens d'une manière générale en examinant succinctement l'action des réactifs oxydants, réducteurs, etc., me réservant d'examiner dans l'étude de chaque corps en particulier les métamorphoses les plus intéressantes qu'il peut éprouver de la part de ces agents, ainsi que les applications qui peuvent en découler.

Et tout d'abord nous examinerons les phénomènes que peut déterminer l'intervention de l'*oxygène*.

Lorsque les substances organiques sont pures et desséchées, il est rare qu'elles s'altèrent au contact de l'air. Il en est un certain nombre néanmoins, telles que les essences d'amandes amères, de cumin, de cannelles qui, parfaitement pures et sèches, absorbent l'oxygène libre ou atmosphérique, à la manière d'un métal, pour se changer en acides; mais un grand nombre d'entre elles, qui demeureraient inaltérées dans les conditions précédentes, s'altèrent, au contraire, rapidement sous l'influence simultanée de l'air et de l'eau.

La fermentation des sucs végétaux, l'aigrissement et la coagulation du lait, le blettissement des fruits ont pour point de départ l'action comburante de l'air sur certains principes qui y sont contenus. C'est ainsi que le moût de raisin, qui peut se conserver indéfiniment à l'abri de l'air, fermente dès que l'on y fait parvenir une seule bulle de ce gaz.

Parmi les substances qui s'altèrent rapidement au contact de l'air, nous citerons les huiles essentielles, les corps gras neutres et surtout les substances qui sont à la fois riches en oxygène et en azote, d'une constitution très-complexe, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, le gluten. Ces substances humectées s'altèrent rapidement à l'air en répandant une odeur fétide.

Ce qu'il y a surtout de remarquable dans l'altération de ces matières azotées, c'est la propriété d'entraîner la décomposition des substances qui sont en contact avec elles et qui seules ne s'altéreraient pas. C'est ainsi qu'une solution aqueuse de sucre, qui n'éprouverait à l'air aucune altération, s'altère, au contraire, très-promptement au contact d'une matière azotée qui se décompose.

Dans ces phénomènes de combustion lente, l'oxygène se fixe quelquefois simplement sur la matière organique, en la transformant en un nouveau produit, sur lequel il n'a plus d'action. Exemple : conversion de l'essence d'amandes amères en acide benzoïque.

Tantôt cet oxygène brûle une partie de l'hydrogène de la sub-

stance, qu'il change en eau; tantôt il brûle à la fois une partie du carbone et de l'hydrogène, en donnant par suite naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau; tel est le résultat qu'a constaté de Saussure à l'égard des huiles volatiles.

Le ligneux pur se conserve indéfiniment dans un air sec; soumis à des alternatives de sécheresse et d'humidité, ce produit se désagrège et se transforme en une substance d'un brun noirâtre, à laquelle on donne le nom d'*humus* ou d'*acide ulmique*. Comme dans le cas précédent, il y a production d'acide carbonique et d'eau.

Ces combustions lentes sont favorisées par la présence du noir ou de la mousse de platine. Exemple: conversion de l'alcool en acide acétique, de l'esprit de bois en acide formique, de l'alcool amylique en acide valérianique.

Les choses se passent autrement lorsqu'on fait intervenir la chaleur. C'est ainsi que les acides tartrique, malique, citrique, le beurre, les huiles, le bois, etc., éprouvent une combustion complète au-dessus de 200 degrés et se transforment entièrement en acide carbonique et eau.

Lorsque l'on remplace l'oxygène libre par la modification si curieuse de ce gaz, que l'on désigne sous le nom d'*ozone*, on peut réaliser des phénomènes d'oxydation, que ce gaz serait impuissant à produire dans son état ordinaire. C'est ainsi que de la benzine qui, en présence de l'oxygène ou de l'air sec, n'éprouve aucune altération est promptement attaquée lorsque l'on remplace ce gaz par de l'oxygène ozoné. D'après M. Houzeau, à qui l'on doit cette intéressante observation, il se produirait dans cette circonstance, indépendamment des acides acétique et formique, un corps blanc amorphe, qui détone avec violence, sous l'influence du choc ou de la chaleur.

Cette substance est probablement un oxyde de benzine très-peu stable, dont le moindre ébranlement amène la décomposition immédiate.

Lorsque l'oxygène libre ou ozoné n'exerce pas d'action sur la substance mise en expérience, on peut faire intervenir des réactifs susceptibles d'abandonner tout ou partie de l'oxygène qui entre dans leur composition, la mise en liberté de ce gaz étant

facilitée par son affinité pour les éléments combustibles, hydrogène et carbone, que renferme la matière organique.

C'est ainsi que les acides azotique, chromique, permanganique, etc., que les hydrates de potasse et de soude sont des agents puissants, dont le chimiste peut disposer soit pour fixer simplement de l'oxygène sur un composé, soit pour en opérer le dédoublement.

§ 12. L'hydrogène, en réagissant sur les substances organiques, peut produire deux sortes de phénomènes, soit en leur enlevant de l'oxygène, soit en s'y fixant, ainsi qu'on l'observe dans la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc, de l'aldéhyde vinique en alcool ordinaire, de l'acétone en alcool isopropylique, de l'acétylène en éthylène, puis en hydrure d'éthyle, etc. L'hydrogène peut enfin, tout à la fois, enlever de l'oxygène à la substance, sous forme d'eau, et s'y fixer en même temps; tel est son mode d'action sur la nitrobenzine et sur un grand nombre de corps analogues.

On peut déterminer la production de ces phénomènes, non au moyen de l'hydrogène libre, qui n'exerce jamais d'action directe, mais en faisant agir ce gaz, à l'état naissant, sur la substance mise en expérience.

Cet hydrogène peut être produit soit par l'action de l'acide sulfurique étendu d'eau sur le zinc, ou de l'acide chlorhydrique sur l'étain. Dans le cas où la présence de l'acide pourrait altérer la substance organique ou modifier le phénomène, on pourrait faire agir sur elle un mélange de zinc, d'eau et d'ammoniaque, ou bien encore un amalgame de potassium ou de sodium, plus ou moins chargé de métal alcalin.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque, un mélange d'acide acétique et de limaille de fer conviennent également très-bien dans un grand nombre de cas.

Enfin l'acide iodhydrique, dont les éléments se séparent si facilement à une température élevée, fournit de l'hydrogène, qui agit alors sur la substance organique.

C'est en faisant usage de cette dernière méthode, employée primitivement par MM. Lautermann, Erlenmeyer et Wauklyn, de Luynes, que M. Berthelot, qui en a précisé toutes les condi-

tions, est parvenu à remonter d'un hydrocarbure donné aux hydrocarbures correspondants des familles supérieures et jusqu'à l'hydrocarbure saturé.

Ces réactions exigent pour se produire une température comprise entre 275 et 300 degrés; celle de 280 à 290 degrés convient le mieux. La densité de la solution d'acide iodhydrique employée doit être voisine de 2. Quant à cet acide, on doit l'employer en excès par rapport à la substance à hydrogéner et en proportions d'autant plus grandes qu'on veut la ramener plus près de la combinaison saturée correspondante. Nous reviendrons sur cette intéressante réaction dans le prochain Chapitre, qui sera consacré tout entier à l'étude des hydrocarbures.

§ 13. Le chlore peut agir de plusieurs manières sur les substances organiques : tantôt il s'y ajoute purement et simplement ; tantôt il leur enlève de l'hydrogène, qui se trouve éliminé sous forme d'acide chlorhydrique, sans que ce phénomène soit accompagné d'aucun autre ; tantôt enfin chaque équivalent d'hydrogène enlevé se trouve remplacé par un équivalent de chlore, de telle façon que le groupement mécanique de la substance primitive se trouve conservé.

Le premier cas s'observe toutes les fois que le chlore se trouve en présence d'un composé, dans lequel le carbone n'est pas saturé.

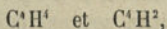
La limite de saturation du carbone étant représentée par la formule



il est bien évident que le chlore ne pourra déterminer, dans le gaz des marais



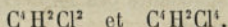
qu'une élimination d'hydrogène pure et simple ou qu'un phénomène de substitution : c'est le dernier qu'on observe dans ce cas ; mais, si nous considérons les hydrocarbures non saturés



nous pourrons, avec le premier, obtenir le composé



et, avec le second, les deux composés



Ainsi le premier cas se réalisera toutes les fois que l'on mettra le chlore en présence d'hydrocarbures non saturés.

La plupart des substances organiques perdent, sous l'influence du chlore, de l'hydrogène qui se sépare sous forme d'acide chlorhydrique. Dans un petit nombre de circonstances, cet hydrogène est éliminé sans que du chlore se fixe dans la combinaison, c'est la réalisation du deuxième cas. Ce phénomène s'observe dans la transformation de l'alcool en aldéhyde, de la benzoïne en benzyle. Mais le plus ordinairement, c'est le troisième cas qui se présente, l'hydrogène éliminé se trouvant remplacé par une quantité de chlore équivalente : tel est le phénomène remarquable entrevu par Gay-Lussac dans l'action du chlore sur la cire, puis étudié, avec tant de soin, par Dumas et généralisé par lui sous le nom de *phénomène de substitution*. Il est bien entendu qu'il peut se produire dans l'action du chlore sur une substance organique, tout à la fois, une addition de chlore et une substitution.

Si le phénomène s'accomplit en présence de l'eau, il peut y avoir, tout à la fois, une oxydation et une substitution. C'est ainsi que l'indigo bleu, réduit en poudre et mis en suspension dans de l'eau, à travers laquelle on fait passer du chlore, se change d'abord en *isatine*, en fixant l'oxygène mis en liberté, par la décomposition de l'eau, le chlore exerçant ensuite son action sur l'isatine, formée pour donner naissance à des produits de substitution.

Le chlore, en agissant sur l'alcool, peut, en oxydant ce dernier, engendrer d'abord de l'acide acétique qui éthérifie l'alcool, le chlore agissant ultérieurement sur l'éther acétique formé.

Le brome se comporte de la même manière que le chlore. Il est d'un emploi plus commode, il est plus facile d'en maîtriser l'action ; il donne, en outre, souvent naissance à des produits cristallisés. Son action est un peu moins énergique que celle du chlore, par suite, on ne peut pas toujours déterminer des substitutions aussi complètes.

Quant à l'iode, il agit beaucoup moins énergiquement que le brome sur les matières organiques, à la température ordinaire, et, quand on fait intervenir la chaleur, il les charbonne dans la plupart des cas; aussi, pour obtenir des dérivés iodés, doit-on recourir à la méthode des doubles décompositions.

§ 14. Le *potassium* et le *sodium*, dont l'action sur les hydrocarbures est généralement nulle, agissent au contraire sur un grand nombre de combinaisons oxygénées ou chlorées et donnent naissance à des résultats très-nets.

Ces métaux ne sont guère employés, à l'égard des hydrocarbures, que dans le but d'éliminer les dernières traces d'eau qu'ils pourraient retenir et dont le chlorure de calcium fondu ne saurait les débarrasser entièrement.

Le potassium et le sodium agissent sur l'alcool et ses divers homologues comme sur l'eau, dégagant une molécule d'hydrogène à laquelle ils se substituent et donnant naissance à des produits cristallins auxquels on donne les noms d'*alcools potassés* et *sodés*, ou de *méthylate*, *éthylate*, *amylate*, de *potasse* ou de *soude*.

Ces métaux peuvent opérer la transformation de certains éthers en d'autres moins complexes. C'est ainsi que l'éther oxalique se change en éther carbonique au contact du sodium, avec dégagement d'une grande quantité d'oxyde de carbone.

Le plus souvent on les emploie sous forme d'amalgames; on peut utiliser ces derniers pour fixer de l'hydrogène sur des substances organiques par suite d'une décomposition d'eau, ou bien encore, comme l'a fait M. Melsens pour la première fois, en vue de produire des substitutions inverses en remplaçant, dans un composé chloré, le chlore par une quantité d'hydrogène équivalente.

§ 15. La *potasse* et la *soude* peuvent s'employer sous plusieurs formes, dissoutes dans l'eau ou l'alcool, à l'état solide, ou mélangées avec de la chaux.

Ces bases s'unissent soit aux acides, soit à certains corps limites, tels que la créosote, le phénol, etc. En général, la potasse a de la tendance à s'unir à certaines huiles volatiles oxygénées, surtout lorsqu'elle est sèche et en poudre.

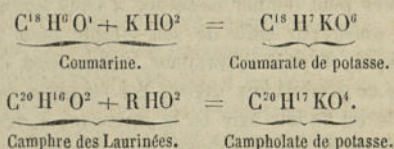
La potasse, sous forme solide et avec l'aide d'une température de 180 à 220 degrés, peut déterminer de véritables phénomènes d'oxydation. Dans ces conditions, l'eau de l'hydrate alcalin se décompose; de l'hydrogène se dégage, et l'oxygène, se portant sur la matière organique, forme un acide qui s'unit à l'alcali. Pour produire ces réactions, il est préférable de substituer à la substance alcaline pure un mélange à parties égales de potasse et de chaux, qu'on désigne sous le nom de *chaux potassée*. Ce produit, moins fusible que la potasse, a l'avantage d'attaquer moins profondément les vases de verre.

On opère, en général, dans des ballons chauffés au bain d'huile, à moins qu'il ne soit nécessaire de porter la température à 300 degrés, auquel cas on fait usage d'un bain d'alliage fusible. Les substances neutres, telles que les alcools, les aldéhydes, sont à peine attaquées par une solution de potasse, ou ne le sont même pas du tout; avec la chaux potassée, les choses se passent autrement. Lorsqu'on fait tomber sur cette matière, réduite en fragments et portée à la température convenable, la substance neutre, goutte à goutte si elle est liquide, ou divisée en fragments si elle est solide, on observe un dégagement d'hydrogène parfaitement pur. Quant au résidu de la réaction, qui n'est autre qu'un sel de potasse, il laisse dégager l'acide qui s'est produit lorsqu'on le distille avec de l'acide sulfurique concentré. Dans le cas où l'acide formé ne se volatilise qu'à une température élevée et alors qu'il ne possède qu'une solubilité très-faible, on n'a qu'à dissoudre le sel de potasse dans l'eau, puis à verser dans la dissolution de l'acide chlorhydrique, pour déterminer aussitôt la précipitation de l'acide organique. Certains acides de composition complexe se dédoublent, dans ces circonstances, en composés plus simples.

Les éthers composés donnent naissance à des résultats semblables lorsqu'on les fait agir sur de la chaux potassée; de l'hydrogène se dégage comme précédemment, et l'on obtient tout à la fois de l'acétate et le sel de l'acide qui entre dans la composition de l'éther.

Quelquefois la substance s'assimile seulement les éléments de l'hydrate alcalin et fournit un sel de potasse, d'où l'on peut

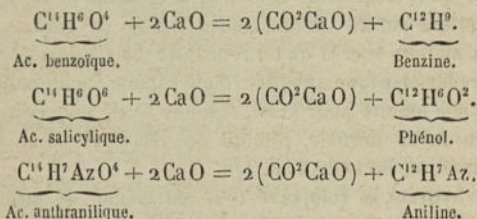
séparer l'acide par l'intervention d'un acide minéral. C'est ainsi que se comportent la coumarine et le camphre des Laurinées :



§ 16. La *baryte* et la *chaux* anhydres ou monohydratées sont fréquemment employées pour décarburer les composés organiques.

Les acides organiques volatils se dédoublent en général d'une manière très-nette lorsqu'on les distille avec de la baryte ou de la chaux. A cet effet, le mélange de l'acide avec deux ou trois fois son poids d'oxyde est introduit dans une cornue de verre qu'on chauffe jusqu'au rouge sombre. Il ne faut pas opérer sur trop de matière à la fois, pour que la chaleur se répartisse bien uniformément dans toute la masse.

Le seul acide qui soit possible à ces températures étant l'acide carbonique, et les bases alcalines ajoutées tendant à se saturer, il se forme des carbonates, tandis que les éléments restants demeurent en combinaison et passent à la distillation, soit sous forme d'un hydrocarbure, soit sous celle d'une combinaison formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène; dans certains cas le produit renferme de l'azote: tels sont les résultats que nous offrent les acides benzoïque, salicylique et anthranilique :



§ 17. L'action des acides sur les matières organiques est assez difficile à généraliser. Ces derniers se comportent, en effet, de

manières très-diverses; nous n'examinerons ici que celle des acides sulfurique, phosphorique et azotique.

Le premier peut donner naissance à trois sortes de réactions distinctes; ainsi, par suite de son affinité pour l'eau, qui est très-énergique, il peut déterminer la formation d'une certaine quantité de ce produit aux dépens des éléments de la substance sur laquelle on le fait agir en la ramenant à des formes plus simples: tel est le cas de l'alcool, qu'il scinde en eau et hydrogène bicarboné. Il faut avoir soin, toutefois, dans ces expériences, de ne pas trop élever la température; car il pourrait alors se manifester une action destructive, et l'on obtiendrait par suite des produits qui ne présenteraient plus de relations simples avec la matière organique.

Si le contact entre l'acide et la substance s'établit peu à peu, de manière à éviter une élévation de température trop considérable, il se forme, dans un grand nombre de cas, des acides particuliers susceptibles de produire avec les bases des sels parfaitement cristallisés, dans lesquels les propriétés de l'acide sulfurique se trouvent complètement dissimulées. Tel est le cas de l'alcool et de ses homologues, qui, par simple mélange avec l'acide sulfurique concentré, donnent des composés désignés sous le nom d'*acides viniques*; tels sont la benzine, la naphthaline et beaucoup d'autres carbures d'hydrogène.

D'autres fois, enfin, loin de se comporter comme un corps déshydratant, il fixe sur la molécule de la substance en présence de laquelle on le fait agir une certaine quantité d'eau. C'est ainsi qu'il transforme l'amidon, la dextrine et la cellulose en une matière sucrée désignée sous le nom de *glucose*, identique à la matière sucrée qu'on rencontre dans les fruits acides.

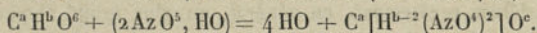
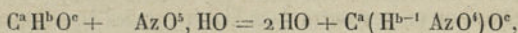
L'acide phosphorique anhydre, doué comme l'acide sulfurique d'une grande affinité pour l'eau, mais ne se décomposant pas à la manière de ce dernier, produit des réactions d'une grande netteté qu'on utilise avec avantage.

L'acide hydraté se comporte tout autrement; de même que l'acide sulfurique, il jouit de la propriété de s'accoupler avec certaines substances organiques. Le mêle-t-on à l'alcool, par exemple, il se développe beaucoup de chaleur, et l'on obtient

un composé renfermant à la fois les éléments de l'alcool et de l'acide phosphorique, auquel Pelouze, à qui l'on en doit la découverte, a donné le nom d'*acide phosphovinique*.

L'acide azotique décompose presque toutes les substances organiques. Dans la plupart des cas, il les détruit en provoquant une combustion partielle des éléments de la substance organique aux dépens de l'oxygène qu'il leur cède, et fournissant des produits beaucoup plus simples; exemple : transformation de la fécule en acide oxalique. Quelquefois il agit en cédant 1 équivalent d'oxygène qui, en s'unissant à 1 équivalent d'hydrogène, forme de l'eau, tandis que l'acide hypoazotique, devenu libre, se substitue à la molécule d'hydrogène enlevée pour former un composé nouveau dont la dérivation s'explique facilement.

En effet, on a



Ces produits renfermant des substances très-combustibles, carbone et hydrogène, ainsi qu'un corps très-comburant, l'oxygène, se détruisent avec explosion, à la manière de la poudre à canon, sous l'influence de la chaleur.

§ 18. Lorsqu'on examine attentivement les divers composés que l'on extrait des êtres organisés, on reconnaît, pareillement à ce qu'on observe dans la nature minérale, qu'il existe des produits dont on ne saurait séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer d'une manière évidente les propriétés et la composition; on les distingue sous le nom de *principes immédiats* ou d'*espèces chimiques*. Le sucre, les acides tartrique et benzoïque, la morphine, l'urée, la salicine, etc., sont de ce nombre. Ces produits peuvent se rencontrer dans les végétaux et les animaux, soit à l'état libre, soit unis en proportions définies avec d'autres principes immédiats, soit à l'état de simples mélanges, ainsi qu'on l'observe dans la sève, dans le sang, dans la chair et dans les différents fluides ou solides de l'économie vivante. Indépendamment de ces composés, qui ne diffèrent des espèces minérales que par une composition plus complexe et par suite par une plus grande altérabilité, on rencontre des substances d'aspect

globulaire, incapables de cristalliser, se modifiant sous les plus faibles influences, et jouant un rôle important dans les phénomènes physiologiques. L'étude de ces composés, qu'on désigne sous le nom de *substances organisées*, n'est que d'un intérêt secondaire pour le chimiste, tandis qu'elle présente, au contraire, une importance considérable pour le physiologiste, dont le but est de déterminer les modifications qu'elles éprouvent, non par le contact des réactifs alors qu'elles sont isolées, mais au sein de l'organisme vivant.

Les matières organiques que l'on traite pour en retirer ces produits sont des *tronçons* d'un végétal ou d'un animal, des *tissus*, des *liquides* contenus dans des vaisseaux ou des cellules, des *extraits* provenant de substances préalablement dissoutes et séparées ensuite sous forme solide, par l'évaporation, des *concrétions* qu'on rencontre dans l'intérieur des êtres organisés. Ces débris renferment, en général, un plus grand nombre de principes immédiats que les *pierres*, les *roches*, etc.; en outre, ils nous présentent, en général, ces principes immédiats unis en proportions indéfinies, et nous sommes obligés de recourir à des procédés chimiques pour les isoler et parvenir à les connaître, tandis que la plupart des espèces minéralogiques se rencontrent à l'état libre dans les minéraux qui les renferment.

La stabilité de composition de ces différents produits est, en outre, bien plus faible que celle des matières inorganiques en présence de l'air et de l'eau, résultat facile à comprendre, si l'on songe que les premières sont presque toutes formées de 3 ou 4 éléments, dont un seul est fixe : le carbone. On conçoit dès lors sans peine pourquoi les matières organiques présentent une si grande altérabilité, surtout à une température élevée, lorsqu'elles ont à la fois le contact de l'eau, qui, en les ramollissant, donne plus de mobilité à leurs particules, et celui de l'air, qui fournit à leur carbone et à leur hydrogène l'oxygène qui leur manque pour opérer leur conversion en acide carbonique et en eau.

Ces observations suffisent, je crois, pour faire comprendre les difficultés que présente l'analyse organique immédiate, lorsqu'on la compare à l'analyse minérale.

Avant de soumettre à l'action de réactifs convenablement appropriés le produit naturel dont on se propose d'isoler les principes immédiats, on commence par le sécher complètement dans une étuve dont on entretient la température entre les limites de 100 à 125 degrés. La dessiccation, qui ne saurait apporter, dans ces conditions, la moindre altération dans les principes, en facilite l'extraction en permettant d'amener, par la pulvérisation, à un état de division extrême la matière soumise à l'analyse.

§ 19. Une graine, un fruit, une feuille, un organe animal ou végétal quelconque étant donnés, on peut, comme dans les cas des produits naturels de la nature minérale, se proposer tout d'abord d'en retirer les principes immédiats qu'il renferme.

Cette sorte particulière d'analyse, de nature fort délicate, d'une exécution très-difficile et qui nécessite l'emploi de méthodes très-variées, porte le nom d'*analyse immédiate*. Elle s'applique à tous les corps organisés dont on veut isoler les espèces sans connaître la nature des éléments qui entrent dans leur composition. Si nous voulons aller plus loin et déterminer la nature et la proportion exactes des éléments qui forment ces espèces, nous ferons usage des méthodes particulières qui constituent l'*analyse élémentaire*.

Supposons qu'il s'agisse de faire l'analyse d'un produit naturel composé de divers principes mélangés en proportions indéterminées ; prenons une amande, par exemple, semence formée de différents principes immédiats, qui, mélangés en proportions indéfinies, constituent par leur ensemble l'amande elle-même. La question qu'il s'agit de résoudre ici consiste donc à séparer ces principes, à les isoler de façon à pouvoir les étudier séparément d'une manière approfondie, soit dans le but de créer de nouvelles méthodes d'extraction plus simples, soit afin de nous rendre compte du rôle qu'ils sont susceptibles de jouer dans la substance elle-même, soit enfin pour étudier les modifications qu'elles peuvent subir au contact des réactifs. Pour atteindre ce but, il faut faire intervenir des corps qui n'exercent aucune action chimique sur ces produits ; car, dans ce cas, nous ne retirerions pas les principes immédiats contenus dans la substance analysée, mais bien seulement les produits de leur altération. On fait in-

Intervenir d'ordinaire des dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther ordinaire, le chloroforme, quelques éthers composés, le sulfure de carbone, des huiles volatiles bien pures.

L'éther dissout particulièrement les corps gras solides et liquides, les matières cireuses, les résines, les huiles essentielles; l'alcool dissout également ces substances, mais en moins fortes proportions: c'est un véhicule intermédiaire entre l'éther et l'eau; quant à ce dernier, il enlève les matières gommeuses, sucrées, albumineuses, en général les substances riches en oxygène.

On remplace quelquefois l'éther avantageusement par le sulfure de carbone, le chloroforme et l'essence de térébenthine.

Pour plusieurs de ces corps le pouvoir dissolvant varie avec la température et avec l'état de concentration. C'est ainsi que l'alcool et l'esprit-de-bois, à l'état absolu, sont susceptibles, pour une température donnée, de dissoudre en forte proportion des corps dont ils ne se chargeraient que faiblement s'ils étaient étendus d'eau. De même ces liquides pour un état de concentration donné se chargeront généralement d'une proportion d'autant plus grande de matière que leur température sera plus élevée. On comprend dès lors tout le parti qu'on peut tirer de pareils réactifs en les employant avec discernement.

Dans certains cas, on peut faire intervenir soit des acides, soit des bases; mais alors il est nécessaire d'employer ces réactifs dans un état de dilution convenable. On se sert des acides lorsqu'on veut retirer d'une matière organique un composé basique comme dans l'extraction de la morphine de l'opium, ou de la quinine des quinquinas; on fait intervenir des bases telles que la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb, s'il s'agit d'extraire l'acide citrique des citrons, l'acide tartrique des raisins.

Il est rare qu'un dissolvant extraie d'une partie animale ou végétale une substance unique; on obtient le plus communément un mélange de plusieurs substances qu'on peut séparer à diverses époques de l'évaporation lorsqu'elles affectent la forme solide sous l'influence de cristallisations répétées. Les cristallisations fractionnées présentent un très-grand avantage: c'est grâce à

cette méthode de fractionnement que M. Chevreul a effectué l'analyse si remarquable des corps gras d'origine animale et végétale.

Lorsqu'on s'est procuré, par l'emploi des réactifs précédents, certaines substances en dissolution dans un liquide, on peut les séparer en faisant intervenir des sels métalliques dont l'acide ou la base sont susceptibles de former des précipités avec un ou plusieurs de ces principes, tandis qu'ils n'agissent pas sur les autres.

Supposons qu'on ait à sa disposition un mélange de gomme et de sucre cristallisable et qu'on verse dans cette liqueur du sous-acétate de plomb ; l'oxyde de ce sel précipitera la totalité de la gomme, tandis qu'il n'agira pas sur le sucre. Au moyen du filtre, on séparera donc toute la gomme unie au protoxyde, tandis que le sucre restera tout entier dans la liqueur mêlé à l'excès d'acétate de plomb. Fait-on passer un excès d'acide sulfhydrique à travers cette liqueur, le plomb se précipite à l'état de sulfure, et l'on n'a plus qu'un mélange de vinaigre et de sucre dont on peut séparer ce dernier par l'évaporation. Met-on en suspension dans l'eau le composé de gomme et d'oxyde de plomb et dirige-t-on à travers cette seconde liqueur un courant d'acide sulfhydrique, il se forme comme tout à l'heure un précipité de sulfure de plomb, tandis que la gomme qui s'est dissoute dans l'eau peut encore en être séparée par l'évaporation.

Lorsque les matières qui constituent le mélange sont volatiles ou que du moins quelques-unes d'entre elles jouissent de cette propriété, la distillation permet d'en opérer la séparation ; mais il faut, dans ce cas, diriger la chaleur avec circonspection et s'assurer si le produit obtenu préexistait bien réellement dans le mélange ou s'il provient d'une altération subie par des matières qui y existaient primitivement. Alors même que les substances qu'on se propose de séparer par la distillation ont des points d'ébullition très-éloignés, on ne parvient pas à les isoler du premier coup à l'état de pureté, le produit le plus volatil entraînant toujours une petite quantité du produit le plus fixe, ce dernier retenant toujours une faible quantité du produit le plus volatil.

Ce n'est qu'en soumettant à de nouvelles rectifications les substances recueillies à diverses époques de la distillation qu'on parvient à se procurer des espèces véritablement pures. On trouve quelquefois un grand avantage à effectuer ces distillations dans le vide, les tensions de vapeur de ces liquides présentant dans cette circonstance des différences beaucoup plus considérables que sous la pression normale de l'atmosphère.

Lorsque l'air altère les substances organiques à la température de leur ébullition, on les distille dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique desséchés. On peut également les distiller dans un courant de vapeur d'eau, les vapeurs de beaucoup de liquides organiques ayant en effet une tension assez grande à la température de 100 degrés pour être entraînées par la vapeur aqueuse et se condenser avec elle. La plupart des huiles essentielles peuvent être isolées par cette méthode.

Nous nous contenterons de citer ces quelques exemples relativement à la séparation des principes immédiats contenus dans un produit complexe d'origine organique. A mesure que nous étudierons les différents corps qui composent cette partie du Cours, nous décrirons les méthodes usitées pour leur préparation, et vous comprendrez mieux alors par ces exemples convenablement choisis que par de longues généralités tout le parti qu'on peut tirer de l'emploi des réactifs.

§ 20. Les matières organiques les plus oxygénées ne renferment pas une quantité suffisante d'oxygène pour que ce gaz puisse transformer en acide carbonique et en eau le carbone et l'hydrogène qu'elles contiennent.

Soumise à la distillation, la substance la plus simple et la plus oxygénée fournit en effet, outre l'acide carbonique et l'eau, des hydrogènes carbonés, des produits liquides de nature diverse, en même temps qu'elle laisse un résidu charbonneux plus ou moins abondant.

La distillation d'une matière organique ne peut donc rien nous apprendre sur sa composition élémentaire.

On détermine aujourd'hui la proportion des éléments d'une combinaison organique, non par la calcination ou la distillation, comme le faisaient les anciens chimistes, mais en brûlant les

éléments qui la constituent par l'oxygène et pesant les produits qui résultent de cette combustion.

Dans cette opération, le carbone et l'hydrogène de la matière soumise à l'analyse passent, le premier à l'état d'acide carbonique, le second à l'état d'eau qu'on absorbe à part et dont on détermine le poids. Si la matière contient de l'azote, celui-ci se sépare dans cette combustion, partie à l'état de gaz libre, partie sous forme de combinaison oxygénée. Pour le doser, il est nécessaire de faire une seconde opération qui permet de le recueillir à l'état de gaz simple dont on peut évaluer le volume et par suite déterminer le poids, ou bien on l'engage dans une combinaison définie, telle que l'ammoniaque; quant aux matières minérales, elles restent à l'état de cendres.

Or la composition de l'acide carbonique et de l'eau nous est bien connue.

On sait, en effet, que

11 ^{gr} d'acide carbonique renferment..	3 ^{gr} de carbone.
9 d'eau renferment.....	1 d'hydrogène.

On sait pareillement que 1 centimètre cube d'azote pèse 0^{gr},00126, et que 17 grammes d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote.

On transforme donc ainsi par la combustion, au moyen de l'oxygène, la matière en produits connus qu'on peut facilement recueillir à part et évaluer en poids. On détermine, par conséquent, la teneur de la matière organique en carbone et hydrogène d'une manière rigoureuse; il en est de même de l'azote; quant à l'oxygène, on le dose par différence.

Tel est le principe général sur lequel repose l'analyse de toutes les matières organiques. Nous allons maintenant donner quelques détails sur la pratique du procédé qu'on suit aujourd'hui, sans vous décrire les différentes phases par lesquelles il a passé successivement.

§ 21. On brûle une quantité déterminée de la substance à analyser à l'aide d'un composé capable de céder facilement son oxygène aux corps combustibles. On se servait autrefois du chlorate de potasse. A cet effet, on formait avec la matière et le

composé salin des boulettes qu'on faisait tomber par petites portions dans un tube de verre maintenu verticalement et dont l'extrémité inférieure était chauffée au rouge. Les gaz formés par la combustion s'échappaient par un tube disposé latéralement qui les amenait dans une éprouvette placée sur la cuve à mercure.

Ce procédé fort remarquable, surtout si l'on se reporte à l'époque où il fut imaginé par MM. Thenard et Gay-Lussac, exigeant trop de soin et d'habileté de la part de l'opérateur, on s'est efforcé de le remplacer par des méthodes plus simples. La substitution de l'oxyde noir de cuivre au chlorate de potasse simplifia considérablement l'analyse organique. Le procédé de Gay-Lussac, modifié d'une manière heureuse par M. Liebig, est encore celui dont on fait usage aujourd'hui.

La combustion s'opère dans un tube de verre peu fusible d'une longueur de 75 à 80 centimètres, qu'on entoure en outre de

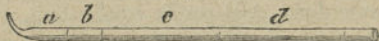
Fig. 2.



clinquant (*fig. 2*) pour en soutenir les parois; ce tube est placé sur une grille de fer.

Dans la partie *a* (*fig. 3*), on introduit soit de l'oxyde de cuivre

Fig. 3.



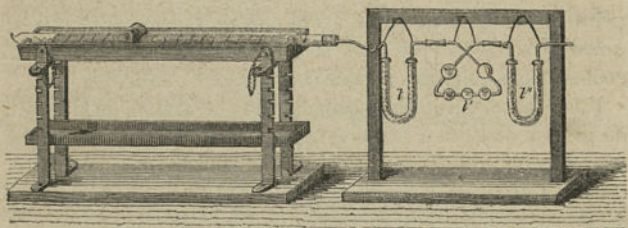
grossier, soit un mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre destiné à fournir de l'oxygène gazeux à la fin de la combustion dans le cas où la substance brûle avec difficulté; en *b* est de l'oxyde de cuivre pur; l'espace *c* est occupé par un mélange intime de protoxyde de cuivre et de la substance à analyser; enfin la partie *d* ne renferme que de l'oxyde de cuivre.

Les choses étant disposées de la sorte, on commence par porter au rouge la partie *d*, puis on chauffe peu à peu le mélange de matière organique et d'oxyde, ajoutant un charbon quand le dégagement est trop lent, en retirant un, au contraire, dès qu'il devient trop rapide. Quand les gaz cessent de se dégager, on chauffe la partie *a* qui contient le chlorate de potasse, afin de brûler les dernières portions de carbone.

L'eau formée vient se condenser dans le tube *t* rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré (*fig. 4*). Ce tube, taré soigneusement avant l'analyse, fait connaître par l'augmentation de son poids l'exacte proportion d'eau qui a pris naissance.

L'acide carbonique privé d'eau se rend dans le petit appareil *t'* qui se relie, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, au tube précédent. Cet appareil renferme de la potasse caustique, marquant 44 à 45 degrés de l'aréomètre, au moyen de laquelle l'absorption

Fig. 4.



se fait d'une manière complète, ainsi que dans le tube *t''* disposé à la suite qui contient de la potasse caustique en fragments. L'addition de ce tube en U, qu'on doit à M. Despretz, a pour but de retenir la vapeur dont se sature le gaz en traversant la dissolution alcaline, ce qui déterminerait fatalement une perte.

L'augmentation de poids que ces tubes ont éprouvée fait connaître la proportion d'acide carbonique formé. La disposition donnée à l'appareil de Liebig (*fig. 5*) formé de plusieurs boules a pour but de multiplier les surfaces de contact entre le gaz carbonique et la liqueur alcaline et par suite d'en déterminer l'absorption complète.

Fig. 5.



L'oxyde de cuivre dont on fait usage pour ces combustions peut être préparé par différentes méthodes. S'agit-il d'obtenir un produit cohérent et d'une difficile réduction, on grille de la planure de cuivre dans la moufle d'un four à réverbère; la surface se recouvre d'une poussière noire qu'on peut séparer du

métal inattaqué par un broyage, puis par un tamisage. En recommençant plusieurs fois cette opération, on finit par oxyder les fragments de cuivre jusqu'en leur centre. On se contente souvent de griller la planure à la surface. Mélangée avec de l'oxyde fin, cette substance fournit une matière spongieuse qui s'oppose aux obstructions que pourrait produire une colonne d'oxyde fin fortement tassée. Veut-on obtenir de l'oxyde plus divisé que le précédent et d'une réduction plus facile, on dissoudra de la planure de cuivre dans l'acide azotique du commerce, on évaporera la liqueur à sec, et l'on calcinera l'azotate de cuivre ainsi produit à la température du rouge sombre. On arrêtera l'opération dès qu'il ne se dégagera plus de vapeurs rutilantes et qu'on n'apercevra plus dans la masse, qui doit présenter une couleur noire uniforme, aucune trace de points verdâtres.

Il faut apporter quelque soin dans la préparation de la lessive de potasse destinée à l'absorption de l'acide carbonique. Est-elle trop étendue, du gaz peut s'échapper; est-elle trop concentrée, celle-ci fournit une mousse qui pourrait être entraînée par le dégagement du gaz hors de l'appareil. L'expérience apprend que la solution qui convient le mieux doit posséder une densité de 1,3; elle s'obtient en faisant dissoudre 1 partie d'hydrate de potasse dans 2 parties d'eau. Cette solution ne doit pas servir à plus de deux ou trois opérations.

Il faut, suivant la nature de la substance soumise à l'analyse, suivre dans l'opération une marche différente. La matière renferme-t-elle seulement du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, affecte-t-elle l'état solide et présente-t-elle une facile combustion, jouit-elle en outre d'une certaine volatilité, il suffit de

Fig. 6.

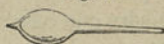


la mêler d'une manière intime avec de l'oxyde de cuivre fin dans un mortier de verre ou de porcelaine (fig. 6), et d'ajouter à la masse une certaine quantité de planure grillée pour en opérer la division. Si la matière est liquide et qu'elle soit fixe, ou du moins peu volatile, on l'introduira dans

un petit tube fermé à l'une de ses extrémités, et l'on fera glisser ce dernier dans le tube à combustion, après y avoir introduit

préalablement dans la partie fermée de la planure de cuivre grillée formant une couche de quelques centimètres de hauteur. La substance présente-t-elle une grande volatilité comme l'éther, on l'introduira dans une petite ampoule fermée et étirée en pointe très-fine (*fig. 7*), de façon que le moindre effort exercé par la vapeur puisse en déterminer la rupture. Est-elle gazeuse à des températures comprises entre $+10$ et $+40$ degrés, comme

Fig. 7.



l'éther chlorhydrique et le bromure de méthyle, on la dispose encore dans une ampoule; mais, au lieu d'introduire cette dernière, comme précédemment, dans le tube à combustion, on la place en dehors, en la faisant communiquer à ce tube par l'intermédiaire d'un caoutchouc, ainsi que le représente la *fig. 8*. Si la substance enfin est difficile à brûler, telles que les houilles ou les résines, on termine la combustion dans l'oxygène, soit qu'on place au fond du tube à analyse un mélange de chlorate de potasse et de charbon, dont on élèvera convenablement la température pour en dégager l'oxygène, soit en faisant communiquer l'extrémité du tube avec un gazomètre rempli de ce gaz. La combustion de la matière organique se trouve ainsi complétée; de plus, l'acide carbonique produit se trouve amené tout entier dans les appareils destinés à l'absorber.

Fig. 8.



Afin d'éviter que la chaleur se propage trop rapidement dans le tube à combustion et amène, par suite, une décomposition trop prompte de la substance, ce qui donnerait des résultats inexacts, on fait usage d'un petit écran en tôle (*fig. 9*), qu'on recule vers la partie postérieure du tube à mesure que la combustion fait des progrès.

Fig. 9.



Dans le cas d'une combustion ordinaire, il est nécessaire, une fois qu'elle est terminée, de briser la pointe effilée du tube et de balayer l'acide carbonique qui le remplit, au moyen d'un courant d'air obtenu soit en aspirant avec la bouche, ou mieux encore en faisant communiquer l'extrémité du tube qui renferme les fragments de potasse avec un aspirateur.

Dans le cas où l'on a terminé la combustion de la substance dans un courant d'oxygène, il est nécessaire de balayer le tube avec de l'air, comme précédemment, avant de procéder aux pesées, sans quoi l'on obtiendrait des résultats erronés, les premières pesées ayant été effectuées alors que les appareils étaient remplis d'air dont la densité, comme on sait, est notablement moindre que celle de l'oxygène.

On remplace aujourd'hui le charbon par le gaz; les becs qui distribuent la flamme destinée à chauffer le tube doivent être disposés, dans ce cas, de telle sorte qu'elle l'enveloppe de toutes parts.

§ 22. Le procédé que nous venons de décrire a reçu de M. Cloëz des modifications que nous allons faire connaître.

Ce dernier diffère de ceux qu'on avait employés antérieurement par le nouveau mode de combustion des substances organiques, qui s'effectue dans un tube métallique, à l'aide du chauffage au gaz, au lieu de se faire dans un tube en verre chauffé au charbon, comme à l'ordinaire.

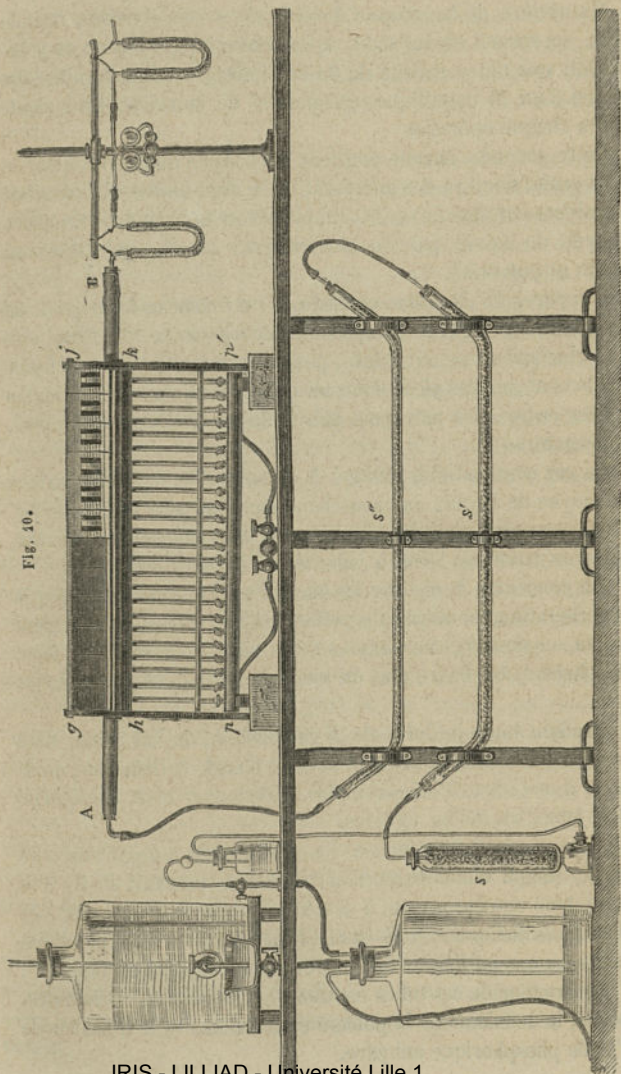
L'appareil se compose essentiellement (*fig. 10*) d'un tube AB en fer étiré, ouvert aux deux bouts, de 0^m,022 de diamètre intérieur; la longueur totale de ce tube est de 1^m,15; chacune de ses extrémités dépasse de 0^m,20 l'appareil de chauffage employé: cette disposition indispensable a pour objet de prévenir la carbonisation des bouchons de liège.

Avant d'employer le tube, on commence par oxyder sa surface intérieure, en le chauffant au rouge et y faisant passer un courant de vapeur d'eau; cela fait, on introduit, dans la partie moyenne du tube, une colonne d'oxyde de cuivre grossier, d'environ 0^m,25, que l'on maintient de chaque côté, par un tampon formé d'une bande étroite de cuivre, enroulée sur elle-même.

On laisse, en avant du tube, un espace vide, long de 40 centimètres environ; cet espace est destiné à recevoir une nacelle demi-cylindrique en tôle, de 15 à 20 centimètres, dont la surface a été oxydée comme celle du tube.

Suivant la nature du produit à analyser, cette nacelle peut contenir de l'oxyde de cuivre, du minium, du chromate de plomb, de cuivre métallique, etc.

FIG. 10.



En arrière de la colonne d'oxyde de cuivre il existe, dans le tube, un second espace vide, de 50 centimètres de long; on y introduit une autre nacelle de 30 centimètres: cette dernière est munie d'un fil métallique, qui permet de la retirer facilement, après chaque opération.

Cette seconde nacelle contient de l'oxyde de cuivre, pour le plus grand nombre des analyses; mais, dans les cas où le produit à analyser contient du soufre, du chlore ou du brome, on remplace l'oxyde de cuivre par du chromate de plomb, préalablement fondu et pulvérisé.

L'appareil de chauffage consiste en un fourneau à gaz *ghkj*, de forme allongée, qui se compose de deux joues en tôle forte, munies chacune d'une ouverture, pour le passage du tube, et fixées solidement sur des pieds robustes en fer; ces joues sont en outre reliées entre elles par trois paires de traverses prismatiques, également en fer.

Le gaz combustible, destiné à alimenter le fourneau, arrive au moyen de tuyaux en caoutchouc dans un tube horizontal *pp'* portant supérieurement vingt-quatre becs également espacés, que l'on ouvre ou ferme à volonté, au moyen de robinets.

On concentre la chaleur autour du tube à combustion par la réverbération, au moyen de petites briques réfractaires formant voûte, au-dessus et au-dessous de ce tube. Pour régler le degré de chaleur, on ouvre plus ou moins le robinet adapté à chaque bec.

Pendant toute la durée de la combustion, on fait passer dans le tube un courant d'air sec, exempt d'acide carbonique; on se sert, à cet effet, d'un gazomètre quelconque, dont la capacité doit être d'au moins 25 litres.

A sa sortie du gazomètre, l'air passe dans un petit flacon à moitié rempli d'une dissolution étendue de potasse; de là, il se rend dans une éprouvette à dessécher, pleine de ponce, imbibée d'acide sulfurique *s*, puis dans plusieurs tubes fixés parallèlement les uns au-dessus des autres sur un support en bois *s' s''*.

Le premier de ces tubes contient du chlorure de calcium desséché, le deuxième de la potasse en morceaux et le troisième de l'acide phosphorique anhydre.

L'air desséché pénètre dans le tube à combustion, où il chasse, d'arrière en avant, les produits de la combustion qui sont absorbés au moyen des appareils de condensation que nous avons décrits précédemment ; il sert, en outre, à réoxyder le cuivre réduit.

L'appareil étant disposé de la sorte, on procède ainsi qu'il suit pour faire une analyse. On introduit d'abord les nacelles remplies d'oxyde de cuivre dans le tube qu'on laisse ouvert à son extrémité antérieure, l'autre bout étant en communication avec les appareils à dessiccation et, par suite, avec le gazomètre. On chauffe alors dans toute la longueur le tube que l'on fait traverser par un courant d'air sec destiné d'une part à entraîner toute l'humidité absorbée par l'oxyde de cuivre, et de l'autre à réoxyder le cuivre réduit dans une analyse précédente.

Cette opération préliminaire de dessiccation doit durer de dix à quinze minutes ; ce temps est employé à faire la tare des tubes à ponce sulfurique et à potasse, et à poser dans un tube bouché le produit à analyser.

On éteint alors les becs de gaz qui chauffent la partie postérieure des tubes occupée par la grande nacelle. Lorsque l'oxyde qu'elle contient est assez refroidi pour ne pas altérer la substance à analyser, on le mélange intimement avec elle. A cet effet on saisit la nacelle avec une pince de plombier, on la porte au-dessus d'une feuille de cuivre mince et l'on fait tomber, dans une main en laiton, une portion de l'oxyde ; on répand ensuite uniformément la matière organique, dans toute la longueur de la nacelle, sur la couche d'oxyde qu'on y a laissée ; on verse par-dessus la portion d'oxyde mise de côté, puis on introduit rapidement le tout dans le tube ; on adapte alors les tubes à ponce et à potasse et l'on commence immédiatement la combustion, après que l'on a rétabli préalablement un courant très-lent d'air desséché.

Avec cet appareil, la durée d'une analyse est moitié moindre que par la méthode ordinaire, l'expérience réussit constamment et l'appareil est d'une durée indéfinie : il faut seulement renouveler les nacelles, de temps en temps, à mesure qu'elles se corrodent.

§ 23. Lorsque la matière dont on se propose de déterminer la composition renferme de l'azote, il faut faire deux analyses séparées. La première, qui s'effectue comme nous venons de le dire, présente cette seule différence qu'il faut placer du cuivre métallique dans la partie antérieure du tube, afin de décomposer les oxydes d'azote qui pourraient se former, et qui, absorbés partiellement par la potasse, donneraient pour l'acide carbonique un poids trop élevé; on dose de cette façon le carbone et l'hydrogène avec beaucoup d'exactitude.

L'azote peut se doser, soit en volume à l'état de gaz élémentaire, en suivant une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour l'analyse des acides azotique et hypoazotique, soit en faisant passer cet azote à l'état d'ammoniaque et l'évaluant en poids.

Dans le premier cas, on introduit au fond d'un tube en verre, de 1 mètre de longueur environ (*fig.* 11), 20 à 25 grammes de

Fig. 11.

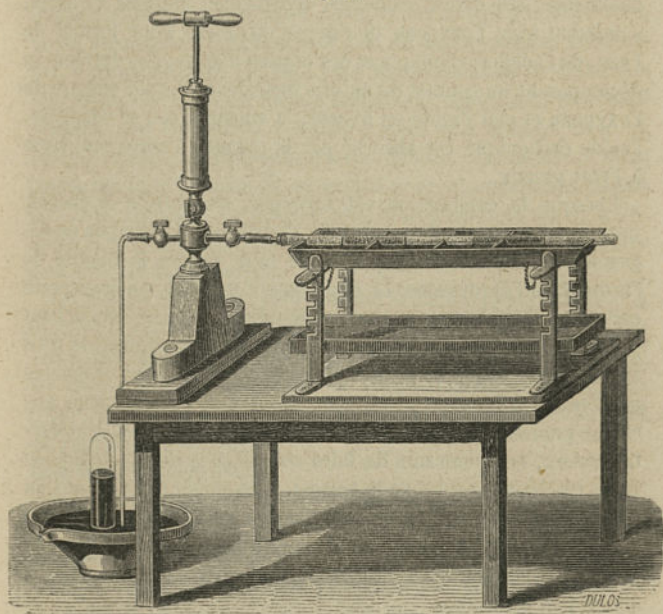


bicarbonate de soude bien pur, par-dessus lequel on verse de l'oxyde de cuivre, en quantité telle qu'il occupe une longueur de 5 à 6 centimètres; on ajoute alors le mélange de la substance organique avec une quantité convenable d'oxyde de cuivre, que l'on recouvre d'une couche de ce dernier oxyde; enfin on achève de remplir le tube avec de la planure de cuivre, préalablement grillée, puis réduite par un courant d'hydrogène sec, ce qui donne un produit poreux susceptible de décomposer facilement les gaz. On adapte alors à l'extrémité ouverte du tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz, en interposant toutefois entre eux une petite pompe pneumatique destinée à y faire le vide. Cette pompe fonctionnant d'ordinaire assez mal, il est préférable de faire intervenir une plus grande quantité de bicarbonate de soude et d'adapter un simple tube à gaz à l'extrémité ouverte du tube à combustion.

L'appareil étant disposé de la sorte (*fig.* 12), on commence par chauffer, à l'aide de quelques charbons, la portion du tube qui contient le bicarbonate de soude, de façon à décomposer au

plus les deux tiers de cette substance, les quelques litres d'acide carbonique ainsi dégagés permettant d'expulser la totalité de l'air contenu dans l'appareil. On peut reconnaître facilement, du

Fig. 12.



reste, si l'expulsion de cet air est complète, en recevant, de temps en temps, quelques centimètres cubes de gaz dans un petit tube de verre bouché et l'agitant avec une dissolution de potasse : si l'absorption se fait sans le moindre résidu, c'est une preuve évidente que l'appareil est entièrement purgé d'air. Dès que ce terme est atteint, on dispose sur la cuve à mercure une éprouvette remplie de ce métal, au sommet de laquelle on a fait parvenir, à l'aide d'une pipette courbe, une dissolution concentrée de potasse ; c'est dans cette éprouvette que l'on fait rendre

les produits de la combustion. On commence alors, comme dans les analyses ordinaires, à chauffer la partie antérieure du tube, puis on marche de proche en proche jusqu'à ce que l'on atteigne la matière organique. Lorsque la combustion de cette dernière commence, ses divers éléments, hydrogène, carbone et azote, s'unissent avec l'oxygène de l'oxyde de cuivre pour former de l'eau, de l'acide carbonique et des oxydes d'azote. Ces derniers se décomposent au contact du cuivre incandescent qui s'empare de l'oxygène et met l'azote en liberté; la vapeur d'eau se condense, l'acide carbonique est absorbé par la potasse, l'azote seul reste à l'état gazeux.

Lorsque la combustion est terminée, on chauffe le dernier tiers de bicarbonate de soude, afin de balayer le tube par ce dégagement d'acide carbonique et de faire rendre la totalité de l'azote dans l'éprouvette. Le dégagement terminé, on transporte cette dernière dans une terrine remplie d'eau; en débouchant son orifice, le mercure et la dissolution alcaline gagnent le fond en raison de leur plus grande densité, et se trouvent remplacés par l'eau sensiblement pure. On transvase alors le gaz dans une cloche graduée d'un plus petit diamètre, que l'on maintient verticalement, en ayant soin de faire coïncider le niveau du liquide de la cloche avec celui de la terrine. Lorsque le gaz s'est mis en équilibre de température, on note son volume V , la température t , la force élastique de la vapeur d'eau f à cette température et la pression barométrique H . Le poids de l'azote recueilli est alors donné par la formule

$$P = V \times 0,001256 \times \frac{1}{1 + 0,00367t} \times \frac{H - f}{0,760}.$$

Si la colonne de cuivre employée n'est pas suffisamment longue, si le dégagement des gaz est un peu trop rapide, il peut arriver qu'une certaine quantité de protoxyde et de bioxyde d'azote se trouve entraînée sans avoir pu se décomposer. Si le gaz ne renfermait que du protoxyde d'azote, les résultats de l'analyse ne seraient point troublés, ce gaz renfermant, ainsi que vous le savez, son propre volume d'azote; il n'en serait plus de même du bioxyde: celui-ci ne renfermant que la moitié de son

volume de ce gaz, dès lors l'évaluation de cet élément serait trop élevée. Mais il est très-facile de reconnaître si le gaz contient du bioxyde d'azote : en effet, sa proportion est-elle un peu notable, le gaz manifestera, par son mélange avec l'air, une coloration d'un jaune rougeâtre ; n'en renferme-t-il que des traces, on en reconnaîtra l'existence et l'on en pourra même déterminer la proportion, en l'agitant avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, ce réactif prenant une coloration rougeâtre dans son contact avec le bioxyde d'azote et l'absorbant avec facilité. On ne devra donc jamais négliger l'emploi de ce réactif pour reconnaître la pureté de l'azote recueilli. Ce dernier peut non-seulement servir à déceler la présence du bioxyde d'azote, mais il permet en outre d'en évaluer la proportion.

Le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque consiste à chauffer la matière organique au rouge sombre avec de la *chaux sodée* dans un tube à combustion ordinaire, auquel on adapte un tube à boules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu (fig. 13). En effet, lorsqu'on chauffe une substance renfermant de l'azote avec de la potasse ou de la soude hydratées, l'eau de ces bases se trouve décomposée, l'hydrogène naissant s'unissant à l'azote pour former de l'ammoniaque. Ce gaz, arrivant au contact de la liqueur acide, s'y combine pour former du sel ammoniac. La combustion étant achevée, on casse la pointe du tube à combustion et l'on aspire, à l'aide d'un tube relié par un caoutchouc à l'appareil à boules, pour faire arriver dans l'acide chlorhydrique la petite quantité d'ammoniaque qui reste encore dans le tube. Lorsqu'on a fait passer une quantité d'air suffisante pour entraîner tout le gaz, on détache le tube à boules, on verse l'acide qu'il contient dans une capsule, puis on le lave à plusieurs reprises avec un mélange d'alcool et d'éther, après quoi l'on ajoute à ce mélange un excès d'une dissolution de bichlorure de platine ; il se précipite alors du chloroplatinate d'ammoniaque, sous forme de poudre jaune. On évapore la liqueur

Fig. 13.



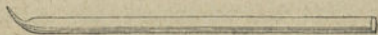
à sec, puis on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, lequel dissout la matière goudronneuse qui s'est condensée dans le tube, ainsi que l'excès de bichlorure de platine, et ne touche pas au chlorure double. On recueille le précipité sur un petit filtre, on le lave avec le mélange précédent, on le sèche, puis on le pèse. Son poids fait alors connaître la proportion d'azote qu'il renferme et, par suite, la quantité de ce gaz contenue dans un poids donné de la matière soumise à l'analyse. On pourrait également calciner le chlorure double et déterminer le poids de l'éponge de platine. Sachant que $222^{\text{gr}}, 5$ de chloroplatinate d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote, on posera la proportion

$$222^{\text{gr}}, 5 : 14 :: p : x.$$

On peut modifier ce procédé de façon à opérer plus rapidement, en introduisant dans le tube à boules, à la place de l'acide chlorhydrique, un volume déterminé d'une dissolution titrée d'acide sulfurique. On opère la décomposition de la matière azotée comme précédemment; l'ammoniaque se dissout à mesure qu'elle se forme dans l'acide sulfurique et affaiblit son titre: si donc, une fois l'opération terminée, on détermine de nouveau ce dernier, puis qu'on le retranche du titre primitif, on obtient une différence qui correspond à la proportion d'ammoniaque absorbée et dont on peut la déduire par un calcul fort simple.

L'évaluation de ce titre se fait d'ordinaire au moyen d'une dissolution de chaux dans de l'eau sucrée. On commence par déterminer le nombre de centimètres cubes de la liqueur alcaline qu'il faut employer pour saturer exactement 10 centimètres cubes de la liqueur acide normale. Pour obtenir une grande précision, il faut que la liqueur alcaline soit assez étendue pour que la saturation en exige environ 100 divisions.

Fig. 14.



§ 24. Si la matière contient en outre du chlore ou du brome, on la chauffe dans un tube rempli de chaux pure (fig. 14); il se produit alors du chlorure ou du bromure de calcium qu'on

transforme ensuite en chlorure ou bromure d'argent, dont la composition est connue.

A cet effet, lorsque la matière est solide, on la mêle avec un peu de chaux et l'on introduit le mélange dans un tube de verre fermé par un bout, celui-ci n'occupant que le quart environ de sa longueur, et l'on achève de le remplir avec de la chaux mêlée de verre grossièrement concassé. On chauffe alors graduellement le tube au rouge sur une grille à analyses ordinaire, en commençant par l'extrémité ouverte. Lorsque cette substance est liquide, on l'introduit dans un petit tube bouché qu'on fait glisser dans le tube à combustion et qu'on recouvre ensuite de chaux.

Dès que la décomposition est terminée, on enlève les charbons et on laisse refroidir le tube, qu'on renverse alors dans un grand verre à pied pour y faire tomber les fragments de chaux. On lave ce tube avec de l'eau distillée, puis avec de l'acide azotique faible qu'on verse sur la chaux, on achève de saturer cette dernière, on filtre et l'on précipite enfin par l'azotate d'argent. On traite ensuite le précipité comme dans l'analyse ordinaire des matières minérales qui renferment du chlore, du brome ou de l'iode.

25. La substance renferme-t-elle du soufre, on fait intervenir des corps oxydants, tels que de l'acide azotique, de l'eau régale, de l'azotate, du chlorate ou du permanganate de potasse, substances qui, abandonnant au soufre, soit partiellement, soit totalement, l'oxygène qu'elles renferment, amènent ce corps à l'état d'acide sulfurique. On précipite ce dernier par un sel de baryte soluble, et du poids du sulfate de baryte obtenu on déduit celui du soufre contenu dans la substance organique. Sachant en effet que 116,5 de sulfate de baryte renferment 16 de soufre, on posera la proportion

$$116,5 : 16 :: P : x.$$

En opérant ainsi que nous venons de le dire, on détermine la composition brute de la substance, c'est-à-dire les proportions de carbone, d'hydrogène, d'azote, etc., contenues dans 100 parties de cette substance.

§ 26. Pour compléter une analyse organique, il faut, après

avoir déterminé la proportion des substances élémentaires qui entrent dans 100 parties de la matière analysée, fixer sa formule en équivalents et son poids atomique.

Nous allons indiquer la marche que l'on doit suivre pour atteindre ce but, selon que le produit que nous considérons est acide, basique ou neutre.

Supposons, par exemple, que nous ayons soumis à l'analyse l'acide acétique pur le plus concentré possible et que 0^{gr},395 de ce produit nous aient donné 0^{gr},580 d'acide carbonique et 0^{gr},235 d'eau; nous en déduisons pour la composition en centièmes :

Carbone.....	40,0
Hydrogène.....	6,6
Oxygène.....	53,4
	<hr/>
	100,0

Or les rapports des quantités de ces divers éléments au poids de leurs équivalents respectifs sont évidemment entre eux comme le nombre des équivalents qui entrent dans la composition de la substance, c'est-à-dire que les rapports $\frac{40,0}{6}$, $\frac{6,6}{1}$ et $\frac{54,5}{8}$ représentent ce nombre ou seulement un sous-multiple du nombre d'équivalents de chacun des corps carbone, hydrogène et oxygène qui entrent dans la substance analysée. En effectuant les divisions indiquées, on trouve

$$C = 6,6, \quad H = 6,6, \quad O = 6,6,$$

d'où l'on conclut pour la formule cherchée



qui n'est évidemment qu'un sous-multiple de la formule réelle.

Pour déterminer l'équivalent véritable de l'acide acétique, formons un sel neutre de cet acide, l'acétate de plomb par exemple. En brûlant ce sel desséché soigneusement, on trouve qu'il contient, sur 100 parties,

Acide acétique.....	31,30
Oxyde de plomb.....	68,70
	<hr/>
	100,00

On déduit le poids atomique de l'acide au moyen de la proportion suivante :

$$31,30 : 68,70 :: x : 112,$$

d'où l'on tire, pour la vapeur de x ,

$$x = \frac{112 \times 31,30}{68,70} = 51.$$

D'un autre côté, 1^{er},06 du même acétate sec, qui représente 0^{er},333 d'acide acétique, fournissent par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0^{er},574 d'acide carbonique et 0^{er},180 d'eau. D'où l'on déduit

Carbone.....	0,159
Hydrogène.....	0,020
Perte représentant l'oxygène.....	0,154
	0,333

En partant de cette analyse, on peut calculer ce qu'auraient donné 51 parties d'acide acétique, et l'on trouve les nombres suivants :

Carbone.....	24,2
Hydrogène.....	3,0
Oxygène.....	23,8
	51,0

On trouvera, comme précédemment, le nombre des atomes élémentaires que ces chiffres représentent, en divisant chacun d'eux par le poids atomique du corps lui-même. On a donc ainsi

$$\frac{24,2}{6} = 4,03 \text{ C, } \quad \frac{3}{1} = 3 \text{ H, } \quad \frac{23,8}{8} = 2,98 \text{ O,}$$

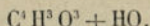
nombres qui conduisent à la formule



pour l'acide anhydre, et qui donnent, pour le poids de l'équivalent de l'acide acétique, 51.

Or, en quadruplant la formule trouvée plus haut, on obtient le nombre 60, qui ne diffère du précédent que de 9, poids d'une molécule d'eau

L'acide acétique libre a donc pour formule



§ 27. Par une méthode semblable, on parviendrait à trouver l'équivalent d'une substance basique. A cet effet, on détermine la proportion en poids de cette base, qui se combine avec 1 équivalent d'un acide inorganique, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Considérons, par exemple, l'aniline, produit de composition simple qui prend naissance dans la distillation sèche de l'indigo sous l'influence simultanée de la chaleur et des bases alcalines, et qui se forme en outre dans diverses circonstances que nous apprendrons plus tard à connaître; l'analyse de cette substance conduit aux résultats suivants :

100 parties en poids d'aniline renferment :

Carbone.....	77,42
Hydrogène.....	7,52
Azote.....	15,06
	<hr/>
	100,00

Si l'on divise les nombres précédents par les poids de leurs équivalents respectifs, on obtient

$$\frac{77,42}{6} = 12,9, \quad \frac{7,52}{1} = 7,52, \quad \frac{15,06}{14} = 1,07,$$

nombres qui sont entre eux comme

$$12 : 7 : 1.$$

On déduirait de là pour la formule la plus simple de l'aniline, en évitant les équivalents fractionnaires,



Si nous combinons cette substance avec l'acide chlorhydrique, nous obtenons un sel cristallisé renfermant, sur 100 parties,

Acide chlorhydrique.....	28,18
Aniline.....	71,82
	<hr/>
	100,00

On en déduit le poids de l'équivalent de l'aniline au moyen de la proportion

$$28,18 : 71,82 :: 36,5 : x, \text{ d'où } x = 93.$$

D'un autre côté, l'analyse élémentaire démontre que 1 gramme de chlorhydrate d'aniline renferme

Carbone.....	55,5
Hydrogène.....	6,2
Azote.....	10,9
Chlore.....	27,4
	<hr/>
	100,0

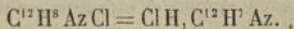
D'où l'on déduit les rapports

$$\frac{55,5}{6} = 9,2, \quad \frac{6,2}{1} = 6,2, \quad \frac{10,9}{14} = 0,78, \quad \frac{27,4}{35,5} = 0,78,$$

qu'on peut traduire par les rapports plus simples

$$12 : 8 : 1 : 1,$$

ce qui conduit à la formule



Le bichlorure de platine jouissant de la propriété de former avec les chlorhydrates de ces bases comme avec le chlorhydrate d'ammoniaque des composés parfaitement définis, la production d'un corps de cette nature va nous permettre de contrôler la formule précédente.

En effet, si nous soumettons à l'analyse le chloroplatinate d'aniline en déterminant chacun des éléments qui y sont contenus, on trouve que ce sel renferme, en 100 parties,

Carbone.....	24,08
Hydrogène.....	2,67
Azote.....	4,70
Chlore.....	35,72
Platine.....	32,83
	<hr/>
	100,00

En divisant chacun de ces nombres par le poids de l'équivalent du corps qui lui correspond, on trouve

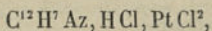
$$\frac{24,08}{6} = 4,01, \quad \frac{2,67}{1} = 2,67, \quad \frac{4,70}{14} = 0,332,$$

$$\frac{35,72}{35,5} = 1,02, \quad \frac{32,83}{98} = 0,333,$$

nombres qui sont entre eux comme

$$12 : 8 : 1 : 3 : 1.$$

D'où l'on déduit la formule



qui confirme la précédente.

§ 28. S'agit-il maintenant de corps neutres incapables de former avec d'autres corps des combinaisons définies, on doit les partager en trois classes : les uns sont volatils, et l'on peut déterminer le poids de leur équivalent au moyen de la densité de leur vapeur ; les autres sont fixes, mais proviennent de corps d'un poids atomique connu par une réaction simple, ou se transforment, par une réaction également simple, en substances d'un poids atomique facile à déterminer ; enfin les derniers sont fixes et ne se rattachent à aucune substance connue par une réaction nette. Dans les deux premiers cas, on peut arriver à la détermination de l'équivalent de la substance analysée ; dans le dernier, rien ne contrôle l'analyse, et dès lors elle demeure fort incertaine.

Lorsque la substance dont on veut déterminer l'équivalent chimique ne jouit ni de propriétés acides ni de propriétés basiques, il semble, au premier abord, qu'il soit impossible d'arriver au résultat qu'on se propose ; néanmoins, dans certaines circonstances, il est possible d'établir cet équivalent d'une manière aussi sûre que si la substance était acide ou basique. En effet, réduit-on en vapeur un acide hydraté bien pur, tel que l'acide acétique ou l'un de ses congénères, on ne tarde pas à reconnaître que l'équivalent de ces corps, fixé par la méthode que nous avons précédemment décrite § 26, correspond à 4 volumes de vapeur ; il en est de même à l'égard d'un grand nombre de bases,

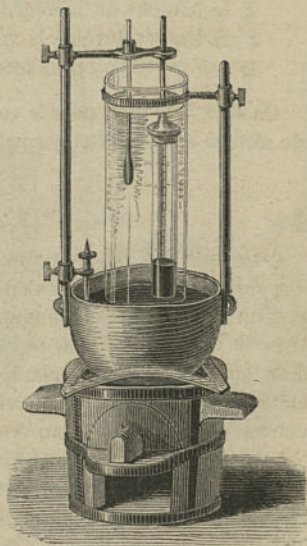
qui jouissent de la propriété de se volatiliser sans éprouver de décomposition. Lors donc qu'une substance neutre sera susceptible de se réduire en vapeur sans s'altérer, la densité de sa vapeur nous permettra d'en fixer l'équivalent d'une manière parfaitement exacte, puisqu'il suffira de prendre pour équivalent de cette substance le nombre qui correspond à 4 volumes.

La densité d'une vapeur s'obtient en pesant un volume connu de cette vapeur à une température et sous une pression déterminées, et en comparant ensuite ce poids à celui d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions.

Deux procédés permettent d'effectuer cette détermination : le premier, qu'on doit à Gay-Lussac, consiste à prendre un poids connu de la substance volatile et à mesurer le volume de la vapeur qu'elle fournit ; le second, imaginé par M. Dumas, consiste à déterminer le volume de la vapeur et à en prendre ultérieurement le poids.

La méthode de Gay-Lussac (*fig. 15*), d'un emploi commode lorsqu'on n'a que de petites quantités de substances vaporisables à sa disposition, consiste à remplir une petite ampoule du liquide à vaporiser et à l'introduire, après en avoir déterminé le poids, dans une éprouvette remplie de mercure, qui se trouve entourée d'un manchon plein d'eau. Ce liquide étant amené à la température de son ébullition, la petite ampoule crève bientôt et la substance qu'elle renfermait se réduit en vapeur. Celle-ci déprime graduellement le mercure et bientôt, lorsque l'équilibre de température s'est établi, le volume demeure constant. On

Fig. 15.



note alors rigoureusement le volume de la vapeur, la température, la hauteur du baromètre et la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette.

Soient

V le volume observé en centimètres cubes ;

H la hauteur du baromètre ;

h la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette ;

t la température de la vapeur.

$H - h$ représentera la force élastique de la vapeur.

On aura, dès lors, pour le volume V' ramené à la température de zéro et à la pression normale de $0^m,760$,

$$V' = \frac{(V \times H - h)}{760(1 + 0,00366t)}.$$

Cette méthode ne peut s'appliquer, comme on le voit, qu'à des substances susceptibles de se réduire en vapeur à des températures notablement inférieures au point d'ébullition de l'eau. Dans le cas contraire, on serait, en effet, obligé de faire usage d'un liquide fixe ou peu volatil, tel qu'une huile grasse, et la coloration du bain ne permettrait pas de mesurer exactement le volume qu'occupe la vapeur dans l'éprouvette.

La méthode de M. Dumas (*fig. 16 et fig. 17*), dont nous ne donnons ici qu'une description sommaire, permet d'effectuer ces déterminations, alors que le point d'ébullition du liquide s'élève jusqu'à 250 à 300 degrés. Ce procédé consiste à chauffer un ballon effilé, d'une contenance de $\frac{1}{4}$ de litre à $\frac{1}{2}$ litre, renfermant un excès de la matière à vaporiser dans un bain, dont la température doit être portée à 40 ou 50 degrés au moins au-dessus de la température d'ébullition de ce liquide et jusqu'à 100 dans certains cas particuliers. Le ballon est fixé dans le bain, au moyen de deux disques parallèles maintenus entre deux plans verticaux ; deux vis qu'on peut abaisser permettent de presser sur le disque supérieur, de manière à maintenir le ballon dans une position invariable. On porte alors l'appareil ainsi disposé dans un bain d'eau, d'huile ou d'un alliage fusible, suivant la température que l'on veut attendre. Lorsque l'excès de ma-

tière a été volatilisé par la chaleur, on ferme, à l'aide du chalumeau, la pointe effilée qui termine le col du ballon ; on obtient de la sorte un vase rempli de vapeur à une température rigoureusement déterminée sous la pression de l'atmosphère, au moment où l'on a fermé le ballon. La capacité du ballon étant établie par un jaugeage, ainsi que le poids de la matière qui s'y trouve, on a tous les éléments nécessaires pour déterminer, à l'aide du calcul, la densité de cette vapeur.

Fig. 16.

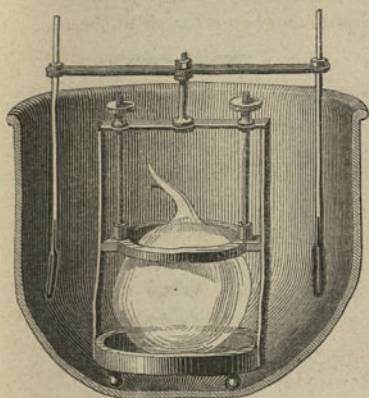
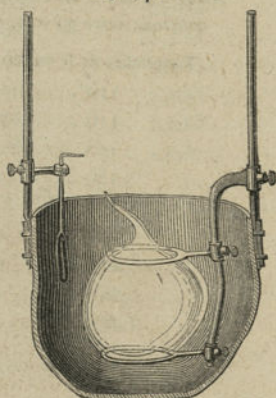


Fig. 17.



Je n'insisterai pas davantage sur la pratique de ce procédé, qui se trouve décrit d'une manière détaillée dans tous les traités de Physique.

Je ne saurais néanmoins abandonner ce sujet sans faire une observation importante relativement à la température à laquelle doivent s'effectuer ces déterminations. Certaines substances volatiles ne suivent à l'état de vapeur, même approximativement, les lois de dilatation et d'élasticité des gaz permanents qu'à des températures très-supérieures à celle de leur point d'ébullition.

M. Despretz avait reconnu, il y a déjà longtemps, que la loi de Mariotte n'était pas exacte dans certaines limites. J'ai démontré que, pour les différents acides du groupe acétique, la densité de vapeur n'était pas la même à des températures élevées. À 100 degrés environ au

delà de leur point d'ébullition. Plusieurs huiles volatiles et certaines substances minérales sont dans le même cas.

L'inspection des tableaux suivants, qui résument mes expériences, met en relief, de la manière la plus saillante, ce que je viens d'avancer, et fera parfaitement comprendre cette décroissance, qui se manifeste dans le nombre servant à représenter la densité de la substance sous forme gazeuse, à mesure que la température augmente.

Acide formique monohydraté cristallisable; point d'ébullition constant entre 99 et 100 degrés, sous la pression de 0°, 762.

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
110°	2,225
116	2,145
125	2,054
150	1,860
173	1,730
200	1,622
219	1,589
240	1,593
275	1,582

Acide acétique cristallisé, C²H⁴O².

Température de la vapeur.	Densité cherchée.	Moyenne.
124°	3,198	3,194
124	3,191	
125	3,180	3,180
130	8,118	3,105
130	3,095	
140	2,917	2,907
140	2,898	
152	2,727	2,727
160	2,604	2,604
162	2,583	2,583
170	2,480	2,480
171	2,472	2,472
179	2,442	2,442

Température de la vapeur.	Densité cherchée.	Moyenne.
180°	2,438	2,438
190	2,378	2,378
200	2,241	2,248
200	2,256	
219	2,132	2,132
231	2,101	2,101
240	2,09	2,09
252	2,09	2,09
272	2,088	2,088
295	2,083	2,083
308	2,085	2,085
321	2,083	2,083
327	2,085	2,085
336	2,082	2,082

*Acide butyrique à 1 équivalent d'eau, C¹⁶H¹⁶O⁴ ;
point d'ébullition fixe à 162 degrés.*

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
168°	3,859
176,5	3,726
208	3,470
213	3,378
228	3,221
249	3,134
261	3,097
301	3,069
320	3,072

*Acide valérianique à 1 équivalent d'eau, C²⁰H²⁰O⁴ ;
point d'ébullition fixe à 176 degrés.*

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
184°	4,196
200	3,902
212	3,730
230	3,625
250	3,578

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
270°.....	3,558
285	3,556
300	3,559

Pour la plupart des substances volatiles, la densité de vapeur atteint déjà sa valeur constante à quelques degrés au-dessus du point d'ébullition. Il est néanmoins prudent, en se fondant sur l'observation précédente, d'effectuer cette détermination à la plus haute température possible, à moins de faire à des températures différentes plusieurs expériences, dont on compare ensuite les résultats pour voir si la densité demeure constante.

Lorsque la substance dont on se propose de déterminer la densité de vapeur bout au-dessus de 275 à 280 degrés, l'emploi du bain d'huile n'est plus possible et le bain d'alliage exige une trop grande surveillance de la part de l'opérateur, en raison de la grande conductibilité des métaux.

Pour obvier à cet inconvénient, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont fait usage d'une méthode qui permet d'opérer à des températures stationnaires et parfaitement déterminées, en remplaçant le bain liquide par la vapeur de certains corps simples, tels que le soufre et quelques métaux.

Le vase qui doit renfermer la vapeur consiste (*fig. 18*) en un ballon de verre effilé, lorsque l'on n'a pas à dépasser la température de 350 degrés, donnée par la vapeur de mercure. Lorsqu'on doit atteindre la température d'ébullition du soufre (440) et, à plus forte raison, celle du cadmium (860) et du zinc (1040), on remplace le ballon de verre par un ballon de porcelaine portant un petit bouchon conique.

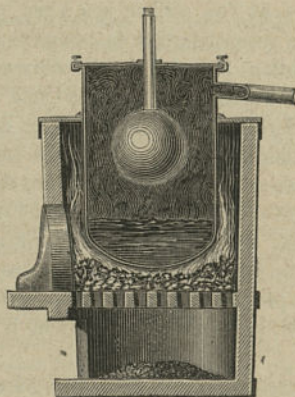
L'appareil dans lequel on dispose le ballon, qui doit être soumis à ces températures élevées, consiste en un cylindre de fer (*fig. 18*); on peut, à cet effet, se servir d'une de ces bouteilles en fer, employées au transport du mercure, dont on coupe la partie supérieure et dont on a rabattu et dressé les bords.

Cette partie supérieure est bouchée par une plaque de tôle, fixée par des vis. Près de cette plaque est adapté à la bouteille

un tube de fer creux, par lequel l'excès de vapeur fournie par le bain peut s'échapper. La plaque est percée d'un trou central par lequel passe le col du ballon ; enfin des pointes de fer, rivées à 10 centimètres du fond, supportent un écran, dont le but est de garantir le ballon du rayonnement de l'enveloppe.

Lorsque tout est disposé de la sorte, on chauffe la substance, mercure, soufre, cadmium, etc., contenue dans la bouteille ; le ballon se trouve donc placé dans un milieu gazeux, à une tem-

Fig 18.



pérature parfaitement déterminée, dans lequel on l'abandonne, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que de la vapeur ; après quoi, on en détermine la fermeture.

Il est bien entendu que, lorsqu'il s'agit de substances organiques, on ne saurait dépasser la température de 440 degrés, toutes, même les plus résistantes, éprouvant, si elles ne sont pas entièrement détruites, du moins des modifications très-profondes, à des températures voisines de 500 degrés.

Les personnes qui désireraient avoir des détails plus circonstanciés sur l'appareil de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost devront consulter l'excellent Mémoire de ces chimistes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVIII, p. 257).

§ 29. On peut, relativement à l'étude des composés organiques,

suivre deux marches inverses, susceptibles de fournir l'une et l'autre, au point de vue de l'enseignement, de bons résultats.

La première consiste à partir des composés neutres à molécule très-complexe, qui jouent un rôle plus ou moins important dans l'organisme animal et végétal et suivre les modifications qu'elles éprouvent de la part des réactifs, qui tendent à les ramener progressivement à ces formes simples, que nous présentent les composés de la nature minérale. Dans la seconde, on prend comme point de départ des binaires simples, tels que les hydrocarbures, et l'on s'élève peu à peu, par des méthodes synthétiques, à la reconstruction de composés, de plus en plus complexes, en mettant toutefois de côté ceux qui sont destinés à jouer un rôle dans l'accomplissement de l'acte vital.

C'est à cette dernière méthode que nous donnons la préférence. Nous étudierons donc tout d'abord les composés uniquement formés de carbone et d'hydrogène, en les classant par familles composées d'individus, remplissant des fonctions chimiques identiques, de telle sorte qu'il suffira de connaître à fond les propriétés fondamentales de l'un des termes de la famille, celui qu'on peut se procurer le plus facilement et en plus grande abondance, pour connaître celles de la famille tout entière.

Ce mode de procéder, outre qu'il rend l'étude de ces corps plus philosophique, surcharge beaucoup moins la mémoire et offre à l'esprit quelque chose d'attrayant (1).

(1) Les nombres que nous adoptons dans cet Ouvrage pour les équivalents de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène, etc., sont les suivants :

H = 1	Az = 14
C = 6	Ph = 31
O = 8	Cl = 35,5
S = 16	Br = 80
	I = 127

CHAPITRE II.

HYDROCARBURES. GÉNÉRALITÉS. DIVISION EN FAMILLES.

Généralités sur les carbures d'hydrogène. — Modes généraux de formation. — Action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène. — Action réciproque des carbures d'hydrogène sous l'influence de la chaleur. — Modifications que les carbures d'hydrogène peuvent éprouver sous l'influence des réactifs. — On peut, à volonté, hydrogéner ou déshydrogéner des carbures d'hydrogène. — Méthodes d'hydrogénation. — Méthodes de déshydrogénation. — Substitutions diverses opérées dans les carbures d'hydrogène. — Isoméries dans les carbures d'hydrogène. — Les hydrocarbures considérés comme point de départ des différents groupes de composés organiques. — Classification des carbures d'hydrogène; division de ces corps en quatorze familles; tableau représentant cette classification. — Première famille : gaz des marais, hydrure d'éthylène. Deuxième famille : gaz oléfiant, propylène, butylène. Troisième famille : acétylène, allylène, etc. Quatrième famille : térébènes. Cinquième famille : benzène, toluène, xylène, etc. Sixième famille : cinnamène, styrol. Septième famille : hydrure de naphthaline. Huitième famille : naphthaline. Neuvième famille : acénaphthène, di-benzyle, diphenyle. Dixième famille : fluorène, stilbène. Onzième famille : anthracène, phénanthrène. Douzième famille : n'a pas de représentant connu. Treizième famille : pyrène. Quatorzième famille : chryène.

Hydrocarbures ou carbures d'hydrogène.

§ 30. On donne le nom d'*hydrocarbures* ou de *carbures d'hydrogène* à des combinaisons définies de carbone et d'hydrogène, qui prennent naissance dans des circonstances variées que nous allons faire connaître.

Ces produits, que Laurent considérait à juste titre comme la base, le point de départ des divers composés organiques, peuvent, en effet, par des doubles décompositions faciles à prévoir et non moins faciles à réaliser, engendrer les différentes combinaisons

organiques simples ou complexes qu'on peut sérier ultérieurement avec la plus grande facilité.

Bien que l'affinité mutuelle des éléments qui constituent ces composés soit faible et en raison de cette faible affinité même, ils forment des combinaisons nombreuses. Néanmoins, il n'en est qu'une seule qu'on ait pu produire synthétiquement par l'union directe du carbone et de l'hydrogène : c'est l'acétylène. On doit cette synthèse à M. Berthelot, qui l'a réalisée en mettant l'hydrogène en présence du charbon porté à une vive incandescence dans l'arc voltaïque.

Ces hydrocarbures affectent tantôt l'état gazeux, tantôt l'état liquide ou solide. Toutes les fois qu'on soumet à l'action de la chaleur, en vase clos, une matière organique renfermant une forte proportion de carbone et d'hydrogène et de faibles quantités d'oxygène, celle-ci se décompose en fournissant de la vapeur d'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, des produits solubles et des goudrons, enfin des composés de carbone et d'hydrogène dont la nature varie avec la température et les circonstances dans lesquelles s'accomplit l'expérience.

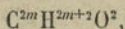
La nature nous offre également un grand nombre de carbures d'hydrogène. La gutta-percha, le caoutchouc, les naphtes, les pétroles et certaines huiles essentielles, parmi lesquelles nous citerons celles de térébenthine et de citron, sont des combinaisons définies de carbone et d'hydrogène.

Je me propose, en raison de l'importance du rôle que jouent les hydrocarbures dans la reproduction des composés organiques, d'entrer, à leur égard, dans d'assez grands développements. Les méthodes que je ferai connaître, d'ailleurs, relativement à leur transformation en composés plus complexes, me permettra, dans les Chapitres suivants, d'abréger l'étude de ces derniers en renvoyant à leur mode de formation.

§ 31. On peut, à l'aide de réactions fort simples et remarquables par leur généralité, que nous allons passer successivement en revue, se procurer un très-grand nombre d'hydrocarbures.

Nous étudierons prochainement, sous le nom générique d'*alcools*, une série de composés auxquels on a donné cette dénomi-

nation, pour rappeler les analogies étroites qu'ils présentent avec la liqueur spiritueuse retirée du vin par la distillation. Ces substances, dont l'étude présente un grand intérêt, et sur lesquelles j'attirerai très-soigneusement votre attention, possèdent une composition qu'on peut représenter par la formule générale



m étant un nombre entier. Si nous faisons successivement $m = 1 = 2 = 3 = 4$, etc., nous aurons la série des combinaisons

$C^2H^4O^2$, alcool méthylique,

$C^4H^6O^2$, alcool vinique,

$C^6H^8O^2$, alcool propylique,

$C^8H^{10}O^2$, alcool butyrique,

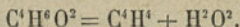
$C^{10}H^{12}O^2$, alcool amylique,

$C^{12}H^{14}O^2$, alcool caproïque,

etc., etc.,

$C^{32}H^{34}O^2$, alcool éthalique ou cétique,

dont la seconde représente, par exemple, l'alcool vinique, l'alcool ordinaire. Or, si nous examinons la formule qui représente la composition de ce corps, nous voyons qu'on peut la déduire de la manière suivante :



Si donc on fait agir sur cet alcool une substance très-avide d'eau, douée d'une affinité puissante pour ce liquide, on provoquera, sous l'influence de cette affinité même, une véritable combustion au sein de la molécule de l'alcool. Le corps qu'on fait intervenir s'emparera de l'eau qu'il aura formée, tandis que le composé



devenu libre, se dégagera sous forme de gaz. Il suffit, en effet, comme nous le verrons bientôt, de faire agir sur l'alcool ordinaire un excès d'acide phosphorique anhydre, ou d'acide sulfurique au maximum de concentration, pour donner naissance à ce composé. Si nous remplaçons maintenant l'alcool vinique par

un alcool quelconque de cette série, nous produirons nécessairement une réaction entièrement analogue; c'est ainsi qu'avec le composé



qu'on trouve en proportions plus ou moins considérables dans les eaux-de-vie de grains et de pommes de terre, on obtient le composé

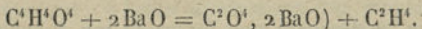


§ 32. Lorsqu'on met un acide organique volatil en présence d'une base puissante, telle que la baryte ou la chaux, à la température ordinaire, les deux corps s'unissent et produisent un sel. Mais vient-on à diriger les vapeurs de cet acide sur ces mêmes bases disposées dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, on voit apparaître de nouveaux phénomènes. En effet, à cette température élevée, le sel, qui se forme à froid, ne pouvant plus exister, il tend à se produire un nouvel équilibre, sous l'influence duquel vont naître des composés plus simples et partant plus stables. Or, de tous les acides susceptibles de prendre naissance dans cette circonstance, le seul qui soit possible est évidemment l'acide carbonique. L'oxygène de l'acide volatil prendra donc à la matière organique la quantité de carbone nécessaire pour former cet acide carbonique, lequel se portera sur la base alcaline, tandis que le reste du carbone engendrera, par son union avec la totalité de l'hydrogène, une combinaison définie qui se dégagera.

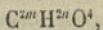
Considérons, par exemple, l'acide acétique



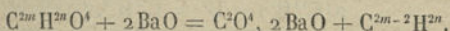
en appliquant à ce corps les règles que nous venons d'énoncer, nous aurons



Si donc nous représentons la composition des différents acides volatils par la formule générale



m et n étant des nombres entiers, nous aurons



§ 33. Sous l'influence de la chaleur ou de certains réactifs, plusieurs carbures d'hydrogène peuvent se polymériser et donner ainsi naissance à de nouveaux produits.

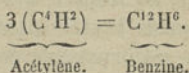
C'est ainsi que le styrol ou cinnamène



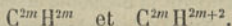
se convertit, sous l'influence d'une température d'environ 200 degrés, en une substance polymère, le métastyrol ou métacinnamène, dont la composition est exprimée par la formule



L'acétylène, chauffé à une température voisine du rouge, se change pareillement en benzine, en vertu d'un phénomène de polymérisation semblable au précédent. C'est ce qu'exprime l'équation



Dans la préparation de l'amylène, par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, il se forme, indépendamment de cet hydrocarbure, une suite de termes homologues, appartenant aux deux séries

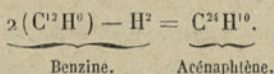


L'action du chlorure de zinc sur le camphre détermine pareillement la formation d'une série d'hydrocarbures homologues de la benzine et remplissant des fonctions chimiques entièrement analogues.

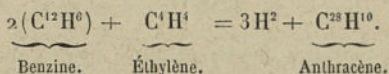
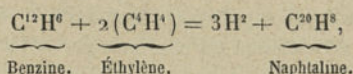
L'acide sulfurique convertit l'amylène $C^{10}H^{10}$ en diamylène $C^{20}H^{20}$ et le térébène $C^{20}H^{16}$ en colophène $C^{40}H^{32}$.

La benzine, au moment où elle se forme par voie pyrogénée, engendre, en se soudant à elle-même avec élimination de 2 molécules d'hydrogène, un nouvel hydrocarbure, l'acénaphène; c'est

ce qu'exprime l'équation

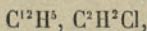


Cette même benzine, en présence du gaz oléfiant, à une température élevée, peut, suivant que ce gaz est en excès ou que c'est elle qui prédomine, donner naissance à de la naphthaline ou à de l'anthracène, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection des équations suivantes; il y a dans les deux cas élimination de 6 molécules d'hydrogène,

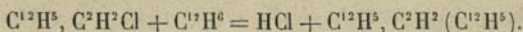


§ 34. M. Zincke a fait connaître une méthode fort intéressante, qui lui a permis de réaliser la formation d'un certain nombre d'hydrocarbures de la série aromatique, mais relativement à laquelle il nous est impossible de donner, quant à présent, d'explication plausible.

Si, prenant, par exemple, le chlorure de benzyle

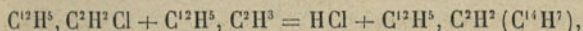


nous essayons, pour enlever la molécule de chlore qu'il renferme, de faire intervenir un métal tel que le zinc; si, pour faciliter l'action, nous ajoutons de la benzine au chlorure de benzyle pour le diluer, cet hydrocarbure ne demeurera point inactif, comme on aurait pu s'y attendre, il cédera 1 molécule d'hydrogène au chlore qui se dégagera, sous forme d'acide chlorhydrique; le zinc demeurera passif et l'on verra naître un nouvel hydrocarbure, ainsi que l'indique l'équation



Si nous prenons pour le benzyle un autre hydrocarbure de la

série, par le toluène, par exemple, nous aurons



qui est le ditolyle.

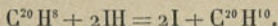
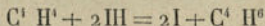
L'expérience, qui est des plus simples, n'exigeant pas une température supérieure à 100 degrés, peut s'exécuter facilement dans un appareil à reflux.

§ 35. Un carbure d'hydrogène étant donné, on en peut faire dériver d'autres, soit en lui ajoutant, soit en lui soustrayant de l'hydrogène, à l'aide de méthodes simples que nous allons passer en revue d'une manière sommaire.

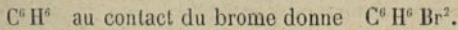
Méthodes d'hydrogénation. — La première, en mettant de côté, bien entendu, les hydrocarbures saturés, consiste à faire agir sur la substance préalablement dissoute dans de l'alcool faible ou mélangée à ce liquide de l'amalgame de sodium ajouté par petites portions; l'hydrogène naissant dégagé par l'action du métal alcalin sur l'eau se fixe alors peu à peu sur l'hydrocarbure.

On peut, secondement, combiner directement l'hydrocarbure soit au chlore, soit au brome, et faire agir comme tout à l'heure à une douce chaleur l'amalgame de sodium sur le produit d'addition en présence d'alcool faible, ou bien encore faire intervenir à une température élevée un mélange d'iodure de potassium et d'eau.

Enfin on pourra déterminer pareillement l'hydrogénation d'un hydrocarbure par l'intervention d'un excès d'acide iodhydrique à une température élevée



Méthodes de déshydrogénation. — On peut déshydrogéner partiellement un carbure d'hydrogène en introduisant dans sa molécule du chlore ou du brome, soit par addition, soit par substitution et soumettant ultérieurement les produits nés de ce contact à l'action d'une solution alcoolique de potasse ou d'éthylate de soude.



Propylène.

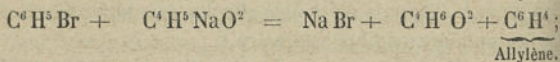
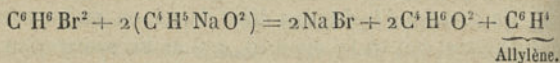
Bromure de propyle.

Ce dernier peut se dédoubler en présence d'une solution al-

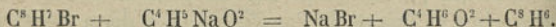
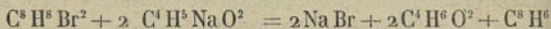
coolique de potasse en donnant naissance au composé



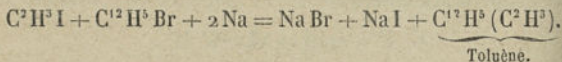
En faisant agir l'éthylate de soude sur l'un ou l'autre de ces produits avec le concours de la chaleur, on engendre un même hydrocarbure, l'allylène, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection des équations suivantes :



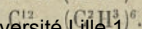
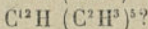
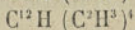
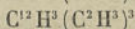
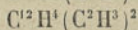
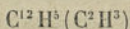
on aurait pareillement



§ 36. On peut déterminer dans les hydrocarbures, et particulièrement dans ceux de la série aromatique, des substitutions intéressantes dont les expériences de MM. Fittig et Tollens, calquées sur les recherches antérieures de M. Wurtz, ont été le point de départ. En faisant agir le sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de benzine monobromée, ces chimistes ont vu se produire un hydrocarbure qui présente avec le toluène l'identité la plus parfaite. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation



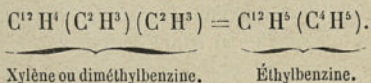
Si nous supposons maintenant qu'on remplace dans les dérivés chlorés ou bromés de la benzine le chlore ou le brome par le radical méthylé, molécule pour molécule, ainsi que nous venons de le faire à l'égard de la benzine monobromée, nous devons avoir la série suivante :



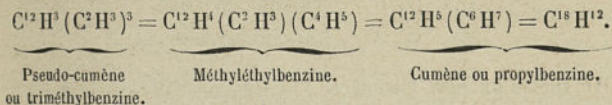
En comparant le premier de ces hydrocarbures au toluène, le deuxième au xylène, le troisième au pseudo-cumène, etc., on arrive à se convaincre que ces produits sont non isomères, mais complètement identiques. Ainsi la benzine, échangeant successivement son hydrogène contre du méthyle, peut donner naissance à six dérivés par substitution parfaitement définis, dont cinq nous sont connus; mais nous pourrions tout aussi bien remplacer cet hydrogène par les radicaux éthyle, propyle, butyle, etc., et nous obtiendrions d'autres séries d'hydrocarbures, doués comme les précédents de propriétés parfaitement déterminées et présentant avec eux des isoméries très-intéressantes. C'est ainsi que le xylène et l'éthylbenzine, représentés tous deux par la formule brute



ont une constitution toute différente. En effet



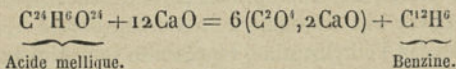
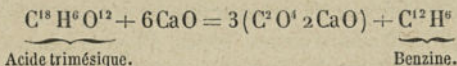
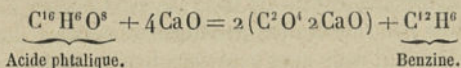
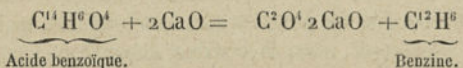
Il en est de même du pseudo-cumène à l'égard de la méthyléthylbenzine et de la propylbenzine; en effet on a



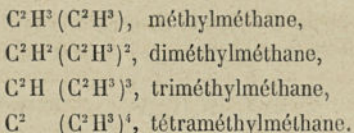
Or, si le xylène nous offre deux cas d'isomérie et le cumène trois, le cymène nous en présentera nécessairement quatre et ainsi de suite, d'où l'on voit que le nombre des hydrocarbures, déjà très-considérable il y a dix ou quinze ans, tend à s'augmenter de jour en jour.

Les hydrocarbures de la série aromatique, qui peuvent s'obtenir si facilement au moyen de la méthode synthétique que nous venons d'indiquer, peuvent également se produire lorsqu'on distille au rouge sombre, en présence d'un excès de chaux ou de baryte, les acides mono ou polyatomiques, dont ils ne diffèrent que par

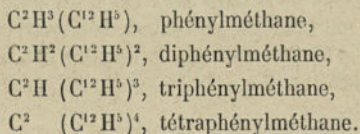
C^2O^4 , $(C^2O^4)^2$, $(C^2O^4)^3$, etc. C'est ainsi qu'on a



Les hydrocarbures de la série aromatique ne sont pas les seuls qui nous présentent de semblables phénomènes de substitution, mais ce sont ceux à l'égard desquels ils ont été constatés avec le plus de soin. C'est ainsi que dans le gaz des marais nous pouvons remplacer tout ou partie de son hydrogène par des radicaux hydrocarbonés, ainsi que l'expriment les formules ci-dessous,



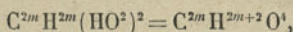
De même on peut remplacer l'hydrogène dans cet hydrocarbure par le radical phényle, ce qui donne



§ 37. Si dans ces hydrocarbures on remplace 1 molécule d'hydrogène non plus par les groupements C^2H^3 , C^4H^5 , C^6H^7 , ..., $C^{12}H^5$, ..., mais par le résidu HIO^2 , on obtient des composés de nature particulière qu'on peut grouper en autant de familles que

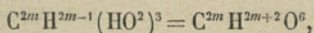
les hydrocarbures eux-mêmes et qui constituent le grand groupe des alcools.

La substitution s'exerce-t-elle à l'égard de 2 molécules d'hydrogène, on obtient des composés de la forme



possédant une atomicité double de celle des composés précédents, doués d'une physionomie particulière, désignés sous le nom de *glycols*, dont nous avons indiqué la génération § 3.

La substitution s'exerce-t-elle sur trois molécules d'hydrogène, on obtient une nouvelle classe de composés représentés par la formule générale



doués d'une atomicité triple de celle des alcools normaux qu'on désigne sous le nom de *glycérines*, pour exprimer les analogies qu'ils présentent avec la glycérine obtenue par la saponification des huiles et des graisses qui peut être considérée comme le type de cette famille.

§ 38. A chaque terme de la série aromatique, à l'exception du premier, correspondent deux composés particuliers, isomères : l'un dont les fonctions chimiques sont exactement semblables à celles des alcools engendrés par les hydrocarbures de la première famille, l'autre doué d'une physionomie particulière qui vient se placer entre les alcools proprement dits et les acides. Ces derniers sont désignés sous le nom générique de *phénols*, pour rappeler les analogies qu'ils présentent avec le phénol ou acide phénique qui en forme le type.

Et de même qu'en remplaçant dans les hydrocarbures de la première famille H^2 par $(HO^2)^2$ ou H^3 par $(HO^2)^3$ on donne naissance à des alcools diatomiques ou triatomiques, de même, par un mécanisme semblable, on peut donner naissance à des phénols diatomiques et triatomiques.

§ 39. En échangeant 1 molécule d'hydrogène contre le résidu



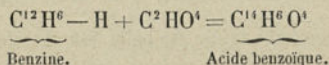
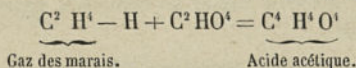
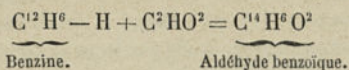
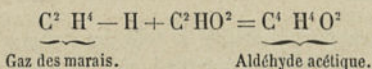
les hydrocarbures donnent naissance au groupe des aldéhydes,

tandis qu'en échangeant ce même hydrogène contre le résidu

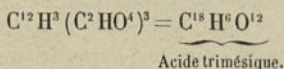
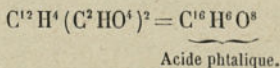
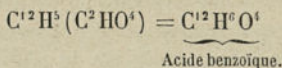


ils donnent naissance aux acides correspondants.

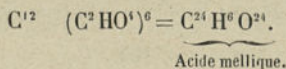
C'est ainsi qu'on a



$C^2 H^3$ se transformant sous des influences oxydantes en $C^2 HO^4$, il s'ensuit que si l'on fait agir un oxydant énergique, tel que l'acide chromique, sur les hydrocarbures résultant de la substitution successive du méthyle à l'hydrogène dans la benzine, nous obtiendrons la série des acides qui commence à l'acide benzoïque et vient aboutir à l'acide mellique. Ces résultats peuvent se formuler de la manière suivante :



.....



venons d'établir à l'égard des hydrocarbures; mais, avant d'aborder l'étude de ces corps en particulier, je vais résumer en un tableau la classification que nous adopterons à leur égard dans le but de la rendre plus facile.

Les différents termes qui composent une famille présentant les uns par rapport aux autres un ensemble de caractères fondamentaux identiques et ne différant que par quelques propriétés physiques insignifiantes, il suffit, en effet, de connaître l'histoire aussi complète que possible de l'un d'entre eux pour connaître celle de la famille tout entière.

1 ^{re} FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{3m+2}$.	2 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m}$.	3 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}$.	4 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-4}$.	5 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}$.
C^2H^4 Protylène.	C^2H^2 Protène.
C^4H^6 Deutylène.	C^4H^4 Deutène.	C^4H^2 Acétylène.
C^6H^8 Tritylène.	C^6H^6 Tritène.	C^6H^4 Allylène.	C^6H^2
C^8H^{10} Tétrylène.	C^8H^8 Tétrène.	C^8H^6 Crotonylène.	C^8H^4	C^8H^2
$C^{10}H^{12}$ Pentylène.	$C^{10}H^{10}$ Pentène.	$C^{10}H^8$ Valérylène.	$C^{10}H^6$ Valylène.	$C^{10}H^4$
$C^{12}H^{14}$ Hexylène.	$C^{12}H^{12}$ Hexène.	$C^{12}H^{10}$	$C^{12}H^8$	$C^{12}H^6$ Benzène.
$C^{14}H^{16}$ Heptylène.	$C^{14}H^{14}$ Septène.	$C^{14}H^{12}$	$C^{14}H^{10}$	$C^{14}H^8$ Toluène.
$C^{16}H^{18}$ Octylène.	$C^{16}H^{16}$ Octène.	$C^{16}H^{14}$	$C^{16}H^{12}$	$C^{16}H^{10}$ Xylène.
$C^{18}H^{20}$ Nonylène.	$C^{18}H^{18}$ Nonène.	$C^{18}H^{16}$	$C^{18}H^{14}$	$C^{18}H^{12}$ Cumène.
$C^{20}H^{22}$ Décylène.	$C^{20}H^{20}$ Décène.	$C^{20}H^{18}$ Rutylène.	$C^{20}H^{16}$	$C^{20}H^{14}$ Cymène.
$C^{22}H^{24}$ Undécylène.	$C^{22}H^{22}$ Undécène.	$C^{22}H^{20}$	$C^{22}H^{18}$	$C^{22}H^{16}$
$C^{24}H^{26}$ Duodécylène.	$C^{24}H^{24}$ Duodécène.	$C^{24}H^{22}$	$C^{24}H^{20}$	$C^{24}H^{18}$
$C^{26}H^{28}$ Tridécylène.	$C^{26}H^{26}$ Tridécène.	$C^{26}H^{24}$	$C^{26}H^{22}$	$C^{26}H^{20}$
$C^{28}H^{30}$ Tétradécylène.	$C^{28}H^{28}$ Tétradécène.	$C^{28}H^{26}$	$C^{28}H^{24}$	$C^{28}H^{22}$
$C^{30}H^{32}$ Pentadécylène.	$C^{30}H^{30}$ Pentadécène.	$C^{30}H^{28}$	$C^{30}H^{26}$	$C^{30}H^{24}$
$C^{34}H^{36}$ Hexadécylène.	$C^{34}H^{34}$ Hexadécène.	$C^{34}H^{32}$	$C^{34}H^{30}$	$C^{34}H^{28}$
$C^{40}H^{40}$	$C^{40}H^{38}$	$C^{40}H^{36}$	$C^{40}H^{34}$	$C^{40}H^{32}$
$C^{46}H^{46}$	$C^{46}H^{44}$	$C^{46}H^{42}$	$C^{46}H^{40}$	$C^{46}H^{38}$

6 ^e FAMILLE.	7 ^e FAMILLE.	8 ^e FAMILLE.	9 ^e FAMILLE.
Formule générale : $C^{2m}H^{2m-1}$.	Formule générale : $C^{2m}H^{2m-10}$.	Formule générale : $C^{2m}H^{2m-12}$.	Formule générale : $C^{2m}H^{2m-14}$.
.....
.....
.....
.....
$C^{10}H^2$
$C^{12}H^4$	$C^{12}H^2$
$C^{14}H^6$	$C^{14}H^4$	$C^{14}H^2$
$C^{16}H^8$	$C^{16}H^6$	$C^{16}H^4$	$C^{16}H^2$
Cinnamène (styrol).	Phénylacétényle ($C^2H^5C^4H$).		
$C^{18}H^{10}$	$C^{18}H^8$	$C^{18}H^6$	$C^{18}H^4$
$C^{20}H^{12}$	$C^{20}H^{10}$	$C^{20}H^8$	$C^{20}H^6$
$C^{22}H^{14}$	$C^{22}H^{12}$	Naphtalène. $C^{22}H^{10}$	$C^{22}H^8$
$C^{24}H^{16}$	$C^{24}H^{14}$	$C^{24}H^{12}$	$C^{24}H^{10}$
$C^{26}H^{18}$	$C^{26}H^{16}$	$C^{26}H^{14}$	Acénaphtène. $C^{26}H^{12}$
$C^{28}H^{20}$	$C^{28}H^{18}$	$C^{28}H^{16}$	$C^{28}H^{14}$
$C^{30}H^{22}$	$C^{30}H^{20}$	$C^{30}H^{18}$	Dibenzyle. $C^{30}H^{16}$
$C^{32}H^{24}$	$C^{32}H^{22}$	$C^{32}H^{20}$	$C^{32}H^{18}$
Cédrène.			
$C^{34}H^{26}$	$C^{34}H^{24}$	$C^{34}H^{22}$	$C^{34}H^{20}$
$C^{36}H^{28}$	$C^{36}H^{26}$	$C^{36}H^{24}$	$C^{36}H^{22}$

10 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-10}$.	11 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}$.	12 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}$.	13 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-4}$.	14 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}$.
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
$C^{18}H^2$
$C^{20}H^4$	$C^{20}H^2$
$C^{22}H^6$	$C^{22}H^4$	$C^{22}H^2$
$C^{24}H^8$	$C^{24}H^6$	$C^{24}H^4$	$C^{24}H^2$
$C^{26}H^{10}$	$C^{26}H^8$	$C^{26}H^6$	$C^{26}H^4$	$C^{26}H^2$
Fluorène.				
$C^{28}H^{12}$	$C^{28}H^{10}$	$C^{28}H^8$	$C^{28}H^6$	$C^{28}H^4$
Stilbène.	Anthracène.			
$C^{30}H^{14}$	$C^{30}H^{12}$	$C^{30}H^{10}$	$C^{30}H^8$	$C^{30}H^6$
	Métanthrène.			
$C^{32}H^{16}$	$C^{32}H^{14}$	$C^{32}H^{12}$	$C^{32}H^{10}$	$C^{32}H^8$
			Pyrène.	
$C^{34}H^{18}$	$C^{34}H^{16}$	$C^{34}H^{14}$	$C^{34}H^{12}$	$C^{34}H^{10}$
$C^{36}H^{20}$	$C^{36}H^{18}$	$C^{36}H^{16}$	$C^{36}H^{14}$	$C^{36}H^{12}$
				Chrysène.

PREMIÈRE FAMILLE.

HYDROCARBURES SATURÉS. — PARAFFINES.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m+2}$.)

§ 41. Ces composés, qui prennent naissance dans la distillation sèche des matières organiques à des températures relativement basses, se rencontrent en abondance dans les pétroles d'Amérique, qui tirent très-probablement leur origine de substances organiques renfermant le carbone et l'hydrogène sensiblement dans le rapport d'équivalent à équivalent, dont la décomposition s'est opérée dans des conditions analogues.

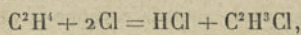
J'ai signalé la formation simultanée de quelques-uns de ces hydrocarbures et d'hydrocarbures de la seconde famille dans la décomposition des acides du groupe acétique et des alcools qui s'y rapportent, à des températures à peine supérieures à celle du rouge sombre. Ces mêmes alcools donneraient pareillement naissance à des produits analogues, suivant MM. Wurtz et Berthelot, lorsqu'on les soumet à la double influence de la chaleur et du chlorure de zinc. On les retrouve dans l'huile animale de Dippel, et très-probablement ils tirent leur origine de la matière grasse qui accompagne les os soumis à la distillation. L'observation, faite récemment par M. Laurent, directeur de la fabrique de bougies de M. Fournier à Marseille, de la production de ces hydrocarbures dans la distillation des acides gras bruts opérée dans un courant de vapeur surchauffée, semblerait donner quelque vraisemblance à cette hypothèse. Je dois avouer néanmoins que l'examen fait par moi d'un échantillon qui m'a été adressé par M. Laurent ne m'y a guère fait reconnaître que des oléfines accompagnées d'une très-faible quantité de paraffines.

M. Kolbe a pareillement constaté la formation de ces hydrocarbures dans l'électrolyse des sels alcalins des acides gras. Ils prendraient enfin naissance, suivant M. Berthelot, lorsqu'on fait

agir l'acide iodhydrique en excès, à une température élevée, sur un grand nombre de composés organiques.

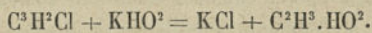
Ils se caractérisent par la résistance qu'ils opposent à l'action du brome, des acides sulfurique et azotique au maximum de concentration, employés seuls ou mélangés: de là le nom de *paraffines*, que leur ont donné quelques chimistes, pour rappeler leurs faibles affinités.

Le chlore agit sur eux, même à la lumière diffuse, et le premier produit de substitution qui en dérive n'est autre que l'éther chlorhydrique de la série des alcools correspondants, auxquels ils peuvent donner naissance par leur action sur la potasse. C'est ainsi que M. Berthelot a reproduit synthétiquement l'esprit du bois, en partant du gaz des marais. En effet, on a



Gaz des marais.

Éther chlorhydrométhylque.



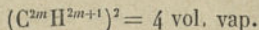
Éther chlorhydrométhylque.

Alcool méthylque.

Lorsqu'on fait agir les métaux alcalins sur les iodures alcooliques de la première famille, on obtient, suivant M. Wurtz, des hydrocarbures, dont la génération s'explique au moyen de l'équation



Or, en réalité, le véritable équivalent de l'hydrocarbure né de cette réaction est



Ainsi, dans le cas particulier de l'éther iodhydrique ordinaire, ou iodure d'éthyle, l'hydrocarbure mis en liberté n'est pas



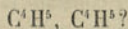
mais bien



Or ce produit doit-il être considéré comme formé de



ou de

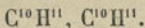


En traitant par le chlore les hydrocarbures formés dans ces

conditions, M. Schorlemmer s'est procuré des produits qui lui ont paru identiques à ceux que fournissent les hydrures; pour ma part, j'ai constaté qu'en faisant agir le chlore sur l'hydrure de décyle on obtient un premier produit de substitution



qui présente toutes les propriétés de celui que produit le diamyle



De plus, ce chlorure, traité par la potasse alcoolique, donne, entre autres produits, un hydrocarbure



qui semble identique, quel que soit celui de ces deux chlorures que l'on ait employé. S'il n'y a pas identité complète entre ces produits, il se manifeste ici, tout au moins, un cas d'isomérisie des plus intéressants et des plus délicats.

Le permanganate de potasse n'exerce aucune action sur les hydrocarbures de cette famille.

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ. — PROTYLÈNE. (Éq = 16.)

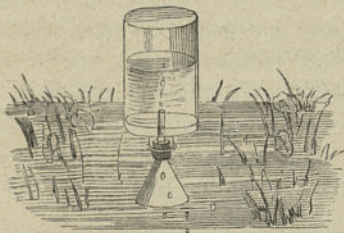
§ 42. L'hydrogène protocarboné ou hydrure de méthyle, que nous désignerons sous le nom de *protylène*, parce qu'il est le premier terme de la série des hydrocarbures saturés, est connu depuis longtemps sous le nom de *gaz des marais*, en raison de sa formation au fond des eaux stagnantes, par la décomposition des débris organiques qui s'y sont accumulés. Pour l'en retirer, il suffit d'agiter la vase; on voit alors se dégager des bulles gazeuses, que l'on peut recueillir en disposant, au-dessus du point qu'on agite, un flacon retourné plein d'eau, dans le col duquel on engage la douille d'un entonnoir également rempli de ce liquide (*fig. 19*).

Ainsi recueilli, ce gaz est loin d'être simple, il renferme en effet de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. On peut le débarrasser facilement des trois derniers gaz, mais il est impossible de le dépouiller de l'azote.

Ce gaz, qui se produit dans une foule de circonstances naturelles, était connu des anciens. Pline parle de feux qui brûlaient, de temps immémorial, sur le mont Chimère, dans l'Asie Mineure.

Il existe à Bakou, sur les bords de la mer Caspienne, près de sources enflammées qui sont connues depuis les temps les plus anciens, un temple fameux, où les Guèbres entretiennent le feu sacré. Ces sources brûlent naturellement et ne s'éteignent que

Fig. 19



dans les violents orages. Les prêtres les entretiennent avec un grand soin et font un commerce lucratif du gaz qui produit cette flamme.

De semblables dégagements existent en Chine, dont on tire parti pour le chauffage et l'éclairage. Ces gaz sortent de puits d'eau

salée; on les capte et on les fait circuler au loin dans des tuyaux de bambous, à l'extrémité desquels on les enflamme.

On a signalé de pareils dégagements à Java. Il en existe aux environs de Bologne, de Florence et de Modène, ainsi que dans plusieurs contrées des États-Unis d'Amérique. Dans l'État de New-York, le gaz s'échappe en grosses bulles de certaines eaux. Si l'on approche de leur surface un corps en ignition, les bulles s'enflamment, s'éteignent en certains points, se rallument dans d'autres, présentant l'aspect d'un vaste bol de punch et offrant, surtout pendant la nuit, un spectacle des plus curieux, effrayant même, lorsque l'on n'en a pas été prévenu d'avance.

Quelquefois le gaz s'échappe du milieu de mares renfermant des boues épaisses, imprégnées de sel marin, qu'il soulève avec difficulté, en produisant un bruit assez fort : de là le nom de *salzes* ou de volcans boueux donné à ces dégagements. On en trouve dans l'Inde, en Perse, en Italie, et notamment dans les environs d'Agrigente.

Certaines houilles en renferment. Il est comprimé plus ou moins fortement entre les feuillets de cette substance et s'en

échappe avec sifflement, même longtemps après que la tonne est parvenue au jour.

Il se trouve également dans certains échantillons de sel gemme, d'où il se sépare lorsqu'on le dissout dans l'eau, en faisant entendre une décrépitation.

Lorsqu'on vient à briser avec le pic les blocs de houille dans l'exploitation de ce combustible, il s'en échappe et se répand dans les galeries.

Comme il est plus léger que l'air, il tend à s'accumuler dans les parties supérieures des travaux ; il arrive souvent alors qu'en se mêlant à l'air des galeries il donne naissance à des mélanges explosifs, qui s'enflamment par l'approche d'un corps en ignition. Ces détonations sont quelquefois très-violentes et il arrive fréquemment qu'elles occasionnent la mort d'un grand nombre d'ouvriers. Ceux-ci donnent au gaz des houillères le nom de *grisou*.

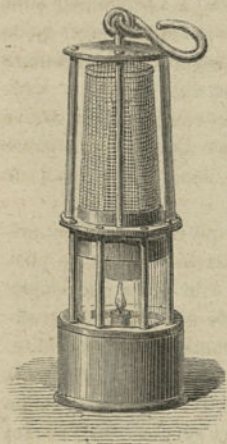
Pour purifier l'atmosphère des galeries qui renferment du grisou, les ouvriers mineurs y mettaient autrefois le feu, se glissant à plat ventre sur le sol, en tenant à la main une longue perche à l'extrémité de laquelle était fixée une torche et avançant graduellement jusqu'à ce que la détonation se fût produite.

Cette méthode présentant toujours un danger plus ou moins considérable, Davy conçut l'heureuse idée de remplacer la lampe ordinaire des mineurs par un appareil fort simple dont l'emploi fait disparaître tout danger, et que pour cette raison on a désigné sous le nom de *lampe de sûreté*. Le principe de cet appareil est le suivant.

Lorsqu'on abaisse une toile métallique à mailles très-serrées sur la flamme du gaz ordinaire de l'éclairage ou d'une bougie, le gaz non brûlé peut bien s'échapper à travers les mailles de la toile, mais il ne prend pas feu ; il s'ensuit que, en l'abaissant graduellement jusqu'à l'origine de la flamme, on finira par l'éteindre complètement en raison du refroidissement qu'on lui imprime. Si donc on prend une lampe ordinaire, dont toutes les issues par lesquelles l'air peut entrer ou sortir soient fermées par des toiles métalliques à mailles très-serrées, le mélange détonant qui pénétrera dans l'intérieur de la lampe pourra bien s'enflammer,

mais la flamme, ne pouvant se faire jour au dehors, s'éteindra nécessairement en traversant les espaces étroits que présente la toile métallique, qui seuls lui permettent de communiquer avec l'air extérieur. De tous les appareils dont on puisse faire usage, le plus simple est, sans contredit, celui qui consiste en une lampe à huile ordinaire, dont la flamme se trouve enveloppée par une cheminée formée d'une toile métallique; mais, cette

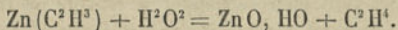
Fig. 20.



lampe ne donnant qu'une quantité de lumière insuffisante pour le travail des ouvriers, on a apporté à sa construction une modification (*fig. 20*), qui consiste à remplacer la cheminée précédente par un tube de verre muni, dans une de ses parties, d'un réflecteur métallique et terminé par un tuyau de toile métallique. On se met de la sorte à l'abri des accidents, tout en augmentant la quantité de lumière nécessaire au travail de la mine.

§ 43. On a pendant longtemps cherché des moyens capables de fournir le gaz des marais à l'état de pureté. Ce gaz prend naissance dans la distillation des matières organiques il est vrai, mais il est toujours accompagné d'autres produits gazeux qui le souillent et dont on ne saurait le débarrasser entièrement.

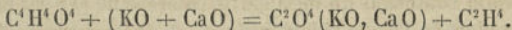
Il se produit, d'après M. Frankland, en faisant agir l'eau sur le zinc méthyle, ainsi que l'exprime l'équation



Il prend également naissance, suivant M. Berthelot, soit en faisant agir le cuivre au rouge sur un mélange d'acide sulfhydrique et de sulfure de carbone, soit dans la distillation sèche du formiate de baryte.

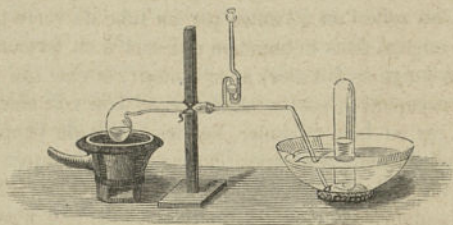
Pour obtenir ce gaz dans un état de pureté parfaite, il faut recourir à la méthode fort simple que M. Dumas a fait con-

naitre; celle-ci consiste à chauffer de l'acide acétique ou mieux de l'acétate de soude avec un mélange de potasse et de chaux, qui présente un grand avantage sur la potasse caustique, en ce qu'il est beaucoup moins fusible que cette substance et qu'il permet à la réaction de s'accomplir plus facilement. Celle-ci peut s'expliquer au moyen de l'équation



On voit en définitive que, toutes les fois que sous une influence quelconque on pourra retrancher de l'acide acétique les éléments de l'acide carbonique, on donnera naissance au gaz des marais.

Fig. 21.



L'expérience se fait en introduisant le mélange dans une cornue de verre (*fig. 21*) munie d'un tube propre à recueillir le gaz, dont on élève la température jusqu'à 350 à 400 degrés. Le gaz peut être recueilli sur la cuve à eau, en raison de sa faible solubilité dans ce liquide.

§ 44. Ce gaz est incolore et complètement insoluble dans l'eau. Sa densité est de 0,559. Un litre de ce gaz pèse par conséquent 0^{sr},727. Son pouvoir réfringent est de 1,504. Il est exempt de saveur et d'odeur et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Respiré pendant quelque temps à l'état de mélange avec environ dix fois son volume d'air, il détermine un serrement des tempes assez douloureux, qui se dissipe aussitôt qu'on se soustrait à son action. Une température très-élevée le réduit en ses deux éléments; il en est de même d'une série d'étincelles électriques. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec

une flamme pâle; mêlé d'oxygène ou d'air, il détone fortement, soit par la chaleur, soit par l'étincelle électrique, en donnant naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau.

§ 43. Le chlore agit énergiquement sur ce gaz, mais d'une manière différente, suivant qu'on fait intervenir la chaleur ou la lumière. Si l'on approche un corps enflammé de l'orifice d'une éprouvette contenant un mélange de chlore et de gaz des marais, il se produit de l'acide chlorhydrique, et du carbone se dépose contre les parois. Si l'on fait intervenir la lumière solaire, une action très-vive se manifeste, et l'on observe comme précédemment une formation d'acide chlorhydrique, accompagnée presque toujours d'une violente détonation. Si l'on modère l'action en introduisant le chlore et le gaz des marais dans des flacons séparés, qu'on relie l'un à l'autre par un tube de verre d'un petit diamètre engagé dans le bouchon qui sert à en fermer l'ouverture, le mélange se fait alors avec lenteur, le vase qui renferme le chlore occupant la partie inférieure, et l'on voit alors se produire un gaz ou bien ruisseler, sur les parois de l'appareil, un liquide huileux dont la composition varie avec la durée de l'opération et les proportions respectives des gaz employés. Sous l'influence simultanée du chlore et de la lumière, le gaz des marais perd successivement les différentes molécules d'hydrogène qu'il renferme, échangeant cet élément contre un nombre égal de molécules de chlore; on obtient ainsi différents produits de substitution dont on peut exprimer la composition au moyen des formules suivantes :

C^2H^3Cl , chlorure de méthyle;

$C^2H^2Cl^2$, chlorure de méthyle chloré;

C^2HCl^3 , chloroforme;

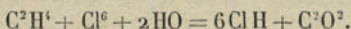
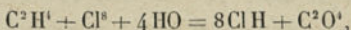
C^2Cl^4 , tétrachlorure de carbone,

et qui correspondent tous à la substance primitive

C^2H^4 .

Si, au lieu d'employer des gaz desséchés comme dans l'expérience précédente, on fait intervenir l'eau, les choses se passent différemment. Le liquide émerge de la part du chlore, une dé-

composition lente, et l'on obtient tout à la fois de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone. Ces réactions peuvent s'expliquer à l'aide des équations suivantes :



On comprend dès lors que, si l'on emploie des proportions intermédiaires de ces gaz, on obtiendra tout à la fois de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Le brome n'attaque que très-difficilement le gaz des marais, même au soleil. L'iode n'exerce aucune action sur lui.

Les perchlorures de soufre, d'antimoine et de phosphore ne l'altèrent pas, même à chaud; il en est de même du mélange d'acides azotique et sulfurique au maximum de concentration.

§ 46. La composition du gaz des marais peut s'établir facilement à l'aide de l'eudiomètre. Supposons, en effet, qu'on introduise dans cet appareil

	100 ^{cc} de gaz des marais
	+ 300 ^{cc} d'oxygène,
ce qui fait un total de...	400 ^{cc}
il reste.....	200 ^{cc} après le passage de l'étincelle électrique.

Si l'on agite, avec de la potasse caustique, ce résidu gazeux qui se compose de l'excès de l'oxygène et de l'acide carbonique formé, il reste

	100 ^{cc} d'un gaz qui est de l'oxygène pur.
Il s'est donc produit.	100 ^{cc} d'acide carbonique.
Or.....	100 ^{cc} d'acide carbonique renferment 50 ^{cc} de vap. de carb. + 100 ^{cc} d'oxyg.

Les 100 centimètres cubes de gaz des marais renferment donc 50 centimètres cubes de vapeur de carbone. Or, comme il reste 100 centimètres cubes d'oxygène et qu'il en entre 100 centimètres cubes dans l'acide carbonique produit, il s'ensuit que, puisqu'on en a introduit 300 centimètres cubes dans l'eudiomètre, il y en a 100 qui ont servi à former de l'eau et qui ont nécessairement absorbé 200 centimètres cubes d'hydrogène.

Il résulte de là que

100^{cc} gaz des marais = 50^{cc} vap. de carb. + 200^{cc} hydrog.

ou, en divisant par 100,

1 vol. gaz des marais = $\frac{1}{2}$ vol. vap. de carb. + 2 vol. hydrog.

Or, si à la demi-densité de la vapeur de carbone..... 0,423

on ajoute deux fois la densité de l'hydrogène..... 0,138

on trouve le nombre..... 0,561

qui se confond avec la densité trouvée par l'expérience.

La formule



représente donc 4 volumes.

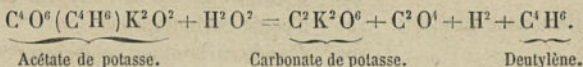
En poids, le gaz des marais renferme

Carbone.....	75
Hydrogène.....	<u>25</u>
	100

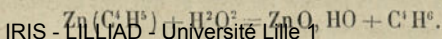
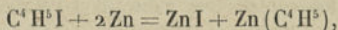
HYDRURE D'ÉTHYLE OU DEUTYLÈNE. (Éq. = 30.)

§ 47. Ce gaz, qu'on rencontre, ainsi que l'hydrogène protocarboné, dans les pétroles d'Amérique, fut signalé pour la première fois en 1848, par MM. Kolbe et Franckland, parmi les produits de l'action du potassium sur le cyanure d'éthyle.

Peu de temps après, il fut obtenu par Kolbe dans l'électrolyse de l'acétate de potasse.

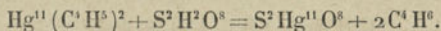


De son côté M. Franckland l'obtint en 1850, en faisant agir, en tubes scellés, à la température de 180 degrés, un mélange de zinc, d'iodure, d'éthyle et d'eau, ce qui revient à mettre en contact le zinc éthyle et l'eau; les deux phases de l'opération peuvent s'exprimer à l'aide des équations suivantes :

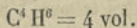


Environ quinze ans après l'expérience de Franckland, M. Schorlemmer obtint de nouveau le deutylène par l'action de l'acide sulfurique sur le mercure éthylo.

La formation du deutylène dans cette circonstance s'explique au moyen de l'équation



Quelle que soit l'origine des différents produits gazeux dont nous venons de signaler la formation, ils répondent tous à la formule



et présentent l'identité la plus parfaite.

§ 48. L'hydrure d'éthyle est un gaz incolore à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

L'odeur éthérée qu'il présente au moment de sa préparation disparaît complètement par son contact avec l'alcool et l'acide sulfurique fumant.

Les acides azotique et sulfurique au maximum de concentration, pris isolément ou mélangés, le brome et l'iode sont sans action sur l'hydrure d'éthyle.

Le chlore agit au contraire sur ce gaz sous l'influence de la lumière, et donne une série de produits de substitution, dont le premier terme



présente l'identité la plus complète avec l'éther chlorhydrique obtenu par l'action réciproque de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, et dont le dernier terme est l'hexachlorure de carbone



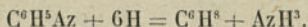
L'hydrure d'éthyle nous offre donc les propriétés fondamentales que nous avons signalées dans son homologue inférieur, le gaz des marais.

HYDRURE DE PROPYLE. — TRITYLÈNE. (Éq. = 44.)

§ 49. Cet hydrocarbure, qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique, à une température voisine de 300 de-

grès, sur plusieurs composés renfermant 6 équivalents de carbone, tels que le propylène, l'acétone, l'acide propionique, se forme également lorsqu'on met l'éther cyanhydrique en présence de l'hydrogène naissant.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



L'hydrure de propyle est un gaz incolore, permanent, dont l'odeur a quelque chose d'éthéré.

L'eau n'en dissout que des traces. L'alcool anhydre en dissout environ 6 fois son volume.

HYDRURE DE BUTYLE OU TÉTRYLÈNE. (Éq. = 58.)

§ 50. En soumettant à des distillations fractionnées les produits les plus volatils des pétroles d'Amérique, MM. Pelouze et Cahours sont parvenus à recueillir une faible proportion d'un liquide bouillant entre + 5 et + 10 degrés, qui renferme une forte proportion d'hydrure de butyle.

MM. Pelouze et Cahours s'en sont assurés en faisant agir le chlore sur ce produit, avec la précaution d'arrêter l'action avant que la totalité soit attaquée. Ils ont pu de la sorte isoler un liquide limpide, bouillant entre 65 et 70 degrés, qui possède la composition ainsi que l'état de condensation du chlorure de butyle



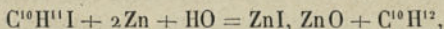
dont il présente toutes les propriétés.

Ce chlorure, traité au bain-marie par une solution alcoolique de potasse, donne naissance à divers produits, parmi lesquels figure un gaz absorbable par le brome, qui n'est autre que le butylène.

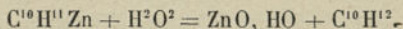
Chauffé en vase clos avec une solution alcoolique de potasse, il donne de l'acétate de butyle, qui fournit de l'alcool butylique par la saponification.

HYDRURE D'AMYLE OU PENTYLÈNE. (Éq. = 72.)

§ 51. Ce carbure, extrait comme les précédents des pétroles d'Amérique, par MM. Pelouze et Cahours, fut obtenu pour la première fois par Franckland, en chauffant à 140 degrés en vases clos, avec un excès de zinc, des volumes égaux d'iodure d'amyle et d'eau :



ou plus simplement, en traitant le zinc amyle par l'eau,



Il se produit toujours dans ces réactions, indépendamment de l'hydrure d'amyle, une certaine quantité d'amylène, dont on le débarrasse facilement, en traitant le mélange par l'acide sulfurique fumant, qui ne dissout que ce dernier carbure.

Il fait, en outre, partie des huiles légères qui prennent naissance dans la distillation du boghead, et se forme en petite quantité, lorsqu'on prépare l'amylène, en traitant l'alcool amylique par le chlorure de zinc.

§ 52. L'hydrure d'amyle est un liquide incolore et très-mobile, dont l'odeur rappelle un peu celle du chloroforme. Sa densité est de 0,638 à 14 degrés et de 0,628 à 17 degrés. Il bout à 30 degrés environ.

Insoluble dans l'eau, il se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther; il dissout facilement les matières grasses; il est très-inflammable et brûle avec une flamme blanche très-éclairante.

Les acides sulfurique et azotique concentrés, le brome et l'iode se comportent avec cet hydrocarbure comme avec ses homologues inférieurs.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à la lumière diffuse dans de l'hydrure d'amyle, le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition et l'on obtient une série de produits de substitution, dont la richesse en chlore augmente avec la durée du contact.

Le premier terme de cette substitution, qui bout entre 100

et 102 degrés, ne serait autre, suivant MM. Pelouze et Cahours, que le chlorure d'amyle



dont ils ont constaté l'identité parfaite avec le chlorure d'amyle, obtenu par l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool amylique.

Par l'action prolongée du chlore, on obtient des produits de plus en plus épais, dont la purification est très-difficile et auxquels il serait, par suite, impossible d'assigner des formules exactes.

HYDRURE D'HEXYLE OU HEXYLÈNE. (Éq. = 86.)

§ 53. Extrait des huiles de pétrole, comme ses homologues inférieurs, par MM. Pelouze et Cahours, l'hydrure d'hexyle ou hexylène est un liquide incolore et très-mobile, doué d'une odeur faiblement éthérée. Sa densité est de 0,669 à la température de 16 degrés. Il bout à 68 degrés.

La densité de sa vapeur a été trouvée, comme moyenne de deux expériences, égale à 3,055; le calcul donne 3,029.

Insoluble dans l'eau, l'hexylène se dissout abondamment dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, l'alcool amylique et divers éthers composés.

Il dissout à son tour en abondance, même à froid, le suif, la stéarine, la margarine, l'oléine, l'éthyl, les huiles grasses et les acides qui résultent de leur saponification. Par contre, il ne dissout pas en proportions appréciables, même à chaud, les acides qui dérivent de l'action de l'acide azotique sur les matières grasses, telles que les acides succinique, adipique, pimétique, etc.

Il dissout l'iode à froid, mieux à chaud, en prenant une coloration rouge violacé très-intense et très-riche.

Il dissout à peine l'acide benzoïque à froid, il en prend une proportion assez notable à chaud et l'abandonne par le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles minces et transparentes.

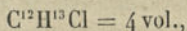
L'hydrure d'hexyle prend feu par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme très-éclairante. Cette propriété, jointe à son pouvoir dissolvant considérable à l'égard des substances riches en carbone et en hydrogène, permettra de l'employer avantageusement, ainsi que ses différents homologues, pour l'éclairage et l'enlevage des taches de graisse sur les étoffes. Son pouvoir dissolvant, très-faible à l'égard des substances résineuses, ne saurait permettre de l'employer à la préparation des vernis.

L'acide sulfurique au maximum de concentration, l'acide de Nordhausen, l'acide phosphorique anhydre, l'acide azotique fumant et la liqueur sulfuronitrique n'exercent pas d'action sensible sur cet hydrocarbure, qui se comporte, sous ce rapport, comme ses homologues inférieurs.

Le chlore agit lentement sur l'hexylène à la lumière diffuse; le liquide s'échauffe progressivement et, si l'on arrête l'action après trois ou quatre heures de contact, en opérant sur 250 ou 300 grammes de matière, on obtient un produit complexe, renfermant de l'hexylène intact et divers produits de substitution.

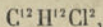
Le plus abondant, qui bout entre 125 à 128 degrés et dont l'odeur éthérée rappelle celle du chlorure d'amyle, diffère de l'hexylène par la substitution de 1 molécule de chlore à 1 molécule d'hydrogène. Sa densité est de 0,892 à 16 degrés.

Ce produit, dont la composition est exprimée par la formule



ne serait autre que le chlorure d'hexyle, homologue du chlorure d'amyle.

On retire également du mélange précédent un produit de substitution plus avancé, représenté par la formule



bouillant à 184 degrés, dont la densité est représentée par le nombre 1,087 à la température de 20 degrés.

En prolongeant l'action du chlore sur l'hexylène, on obtient des produits de substitution plus avancés. J'en ai séparé deux qui

sont représentés par les formules



et



Le premier, qui correspond au chloroforme dans la série hexylique, bout entre 215 et 218 degrés; sa densité est de 1,193 à 21 degrés. Le second, qui bout entre 285 et 290 degrés, possède une densité de 1,598 à 20 degrés.

De même qu'en faisant agir la potasse sur le premier dérivé par substitution de l'hexylène



on obtient, indépendamment du carbure d'hydrogène



homologue du gaz oléfiant, l'alcool de la série, l'*alcool caproylique* ou *hexylique*, par la substitution de HO^2 à Cl , peut-être, en remplaçant ce produit par les dérivés



et



obtiendra-t-on, dans le premier cas, la glycérine de la série hexylique et, dans le second cas, la mannite ou quelques isomères de ces composés.

L'action de l'éther chlorhydrhexylique, obtenu dans les circonstances précédentes, sur des dissolutions alcooliques de sulfure de potassium ou de sulphydrate, d'iodure de potassium, d'acétate de potasse, d'ammoniaque, etc., permet d'obtenir, par double décomposition, un grand nombre de combinaisons, qui se rapportent à l'alcool hexylique, dont nous parlerons à l'époque où nous nous occuperons de ce dernier.

HYDRURE D'ŒNANTHYLE OU HEPTYLÈNE. (Éq. = 100.)

§ 54. Ce composé, qu'on peut, de même que le précédent, retirer des pétroles d'Amérique, est un liquide incolore, dont

l'odeur rappelle celle de l'hexylène. Il bout entre 92 et 94 degrés; sa densité est de 0,6995, à la température de 16 degrés. L'acide sulfurique au maximum de concentration, l'acide de Nordhausen, l'acide azotique fumant et le mélange de ces acides n'exercent aucune action sur cet hydrocarbure. Il en est de même du brome à la température et à la pression ordinaire. Le chlore l'attaque au contraire et donne naissance à des produits analogues à ceux que fournit l'hexylène.

Le premier produit de cette substitution, dont la composition est exprimée par la formule



n'est autre que le *chlorure d'heptyle*.

C'est un liquide incolore et très-limpide, dont la densité est de 0,890 à la température de 20 degrés. Il bout à 150 degrés et distille sans éprouver la moindre altération.

L'éther chlorhydrheptylique se comportant, à l'égard des réactifs, de la même manière que son homologue, l'éther chlorhydrhexylique, nous n'entrerons dans aucun détail relativement à l'histoire de ce composé, sur lequel nous reviendrons lorsque nous nous occuperons de l'alcool heptylique, dont on peut le faire dériver, comme ses homologues inférieurs, au moyen de la potasse caustique.

HYDRURE DE CAPRYLE OU D'OCTYLE. — OCTYLÈNE. (Éq. = 114.)

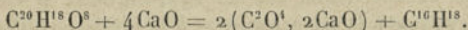
§ 55. En continuant la distillation du pétrole, on obtient une portion assez notable d'un produit, bouillant entre 115 et 120 degrés. Celui-ci, purifié par l'acide sulfurique et le carbonate de soude, puis séché sur du chlorure de calcium et redistillé, se présente sous la forme d'un liquide incolore, très-mobile, dont la densité est de 0,725 à la température de 15 degrés.

Il bout entre 116 et 118 degrés et distille sans altération, suivant MM. Pelouze et Cahours.

L'octylène, retiré par M. Schorlemmer des huiles légères du *cannel coal* de Wigan, bouillirait entre 119 et 120 degrés, tan-

dis que celui qui a été extrait du *boghead* entrerait en ébullition à 119 degrés.

Suivant M. Riche, l'acide sébacique, distillé sur un excès de chaux, fournit de l'hydrure d'octyle ; en effet, on a



Le chlore attaque vivement l'hydrure d'octyle, en formant le *chlorure d'octyle*



L'acide azotique fumant n'agit pas à froid sur l'hydrure d'octyle, il l'attaque vivement sous l'influence de la chaleur ; on obtient des acides gras volatils un produit oléagineux et de l'acide succinique.

HYDRURE DE PÉLARGYLE OU DE NONYLE. — NONYLÈNE.

(Éq. = 128.)

§ 56. Ce produit, qu'on retire, comme précédemment, des pétroles d'Amérique, bout régulièrement entre 136 et 138 degrés.

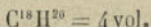
C'est un liquide incolore et très-mobile, dont la densité est de 0,741 à la température de 15 degrés. Son odeur, analogue à celle des hydrocarbures précédents, a quelque chose de citronné. Ni l'acide sulfurique concentré, ni l'acide azotique fumant, ni leur mélange ne l'attaque. Il brûle avec une flamme fuligineuse et dissout facilement, ainsi que ses homologues, les matières grasses et les huiles essentielles.

Le chlore l'attaque, à l'aide d'une douce chaleur, et donne naissance à divers produits successifs de substitution, dont le premier est le *chlorure de nonyle*.

En agissant sur l'hydrate de potasse, il donne naissance tout à la fois à du nonylène et à de l'alcool nonylique.

Une solution alcoolique d'ammoniaque le transforme, par une digestion en vase clos au bain-marie, en nonylique.

La composition de l'hydrure de nonyle ou nonylène est représentée par la formule



HYDRURE DE DÉCYLE OU DÉCYLÈNE. (Éq. = 142.)

§ 57. Ce liquide, purifié par l'action successive de l'acide sulfurique et du carbonate de soude, bout à la température de 160 degrés. Sa densité est de 0,757 à 15 degrés.

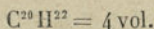
Le chlore l'attaque, à la manière des hydrocarbures précédents, et fournit divers produits de substitution, dont le premier terme est l'*éther chlorhydrodécylé*



Comme ses homologues inférieurs, il brûle avec une flamme éclairante et dissout abondamment les substances riches en carbone et en hydrogène. Comme eux, il n'est attaqué ni par les acides azotique et sulfurique concentrés, ni par leur mélange.

Le chlorure de décyle, comme ses homologues inférieurs, est susceptible d'engendrer, par double décomposition, une série de combinaisons éthérées.

Sa composition est représentée par la formule



On rencontre, parmi les produits de la distillation d'un mélange de chlorure de zinc et d'alcool amylique, une certaine quantité d'un hydrocarbure auquel on a donné le nom de *diamyle*, qui, identique au décylène par la composition, s'en rapproche en outre beaucoup par l'ensemble de ses propriétés. Ce composé peut également s'obtenir, suivant M. Wurtz, par l'action du sodium en léger excès sur l'iodure d'amylic, et, suivant MM. Gossleth et Brazier, par l'électrolyse du caproate de potasse.

§ 58. Je ne parlerai pas des homologues supérieurs du décylène, dont les propriétés et les réactions fondamentales sont entièrement analogues à celles des composés que je viens d'étudier. Je me contenterai de consigner, dans un tableau, les nombres qui représentent leurs densités, leurs points de fusion et d'ébullition, ainsi que celles des hydrocarbures précédents.

Tableau résumant quelques caractères physiques des hydrocarbures de ce groupe.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES.	DENSITÉ sous forme liquide.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	DENSITÉS		ÉQUIVALENTS en volumes.
				sous forme gazeuse trouvées par expérience.	théoriques.	
Hydruure de butyle.....	$C^4 H^{10}$	0,600 à + 0°	vers 0°	"	"	4 vol.
Hydruure d'amyle.....	$C^{10} H^{22}$	0,628 à +18	30°	2,557	2,535	Id.
Hydruure de caproyle....	$C^{12} H^{24}$	0,669 à +18	68°	3,055	3,029	Id.
Hydruure d'œnanthyle....	$C^{14} H^{28}$	0,699 à +16	92 à 94°	3,600	3,521	Id.
Hydruure de capryle.....	$C^{16} H^{32}$	0,726 à +15	116 à 118	4,010	4,015	Id.
Hydruure de pélargyle....	$C^{18} H^{38}$	0,741 à +15	136 à 138	4,541	4,508	Id.
Hydruure de rutyle.....	$C^{20} H^{42}$	0,757 à +16	158 à 162	5,040	5,001	Id.
Hydruure d'undécyle.....	$C^{22} H^{46}$	0,766 à +16	180 à 182	5,458	5,494	Id.
Hydruure de lauryle.....	$C^{24} H^{50}$	0,778 à +20	198 à 200	5,972	5,987	Id.
Hydruure de cocinyle.....	$C^{26} H^{54}$	0,796 à +17	218 à 220	6,569	6,481	Id.
Hydruure de myristyle....	$C^{28} H^{58}$	0,809 à +20	236 à 240	7,019	6,974	Id.
Hydruure de bényle.....	$C^{30} H^{62}$	0,825 à +19	258 à 262	7,526	7,467	Id.
Hydruure de palmithyle ou de cétyle.....	$C^{32} H^{66}$	"	vers 280°	7,978	7,961	Id.

PARAFFINES.

§ 59. Lorsqu'on soumet les huiles de schiste et de pétrole à des distillations fractionnées, les produits qui passent en dernier lieu se solidifient à la température ordinaire.

Par des expressions énergiques entre des doubles de papier buvard ou de tout autre corps absorbant, on obtient une substance cristallisée, qui fond entre 46 et 60 degrés, suivant ses diverses provenances.

On peut utiliser cette belle substance à la fabrication de bougies, qui possèdent une certaine diaphanéité, mais qui présentent l'inconvénient de se courber lorsque, étant placées dans le voisinage l'une de l'autre, comme dans un candélabre, elles s'échauffent un peu trop. M. Cogniet les a rendues moins fumeuses, à l'aide de mèches assez fines; elles donnent alors une belle lumière.

On considérait autrefois ce résidu solide et cristallisable comme un produit unique, auquel on donnait le nom de *paraffine*, pour indiquer son peu d'affinité pour les réactifs avec lesquels on le met en contact.

Des expériences, exécutées avec soin, ont démontré qu'il existe une série de paraffines homologues, semblables aux hydrocarbures liquides, que nous avons précédemment étudiés et qui se rattachent à la même famille.

Lorsqu'on soumet la paraffine brute, en vase clos, à l'action d'une température élevée, elle se transforme presque entièrement en hydrocarbures, qui demeurent liquides à la température ordinaire. Il ne se produit qu'une quantité très-faible de gaz permanents.

Le mélange commence à bouillir à 18 degrés, mais la majeure partie passe de 200 à 300 degrés. La portion de ce liquide qui passe au-dessous de 100 degrés est principalement formée d'amylène et d'hexylène.



DEUXIÈME FAMILLE.

OLÉFINES.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m}$.)

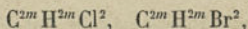
§ 60. Ces hydrocarbures, qui sont les homologues de l'éthylène ou gaz oléfiant, ont pour cette raison reçu le nom d'*oléfines*.

On peut prévoir dans cette série, comme dans la précédente, de nombreux cas d'isomérisie.

On peut les obtenir dans des circonstances nombreuses, mais leur mode de production le plus simple et le plus direct consiste à faire agir des corps avides d'eau sur les alcools qui correspondent aux hydrocarbures saturés.

Ils s'unissent directement au chlore, au brome et quelquefois à l'iode, et fixent deux équivalents de ces corps, engendrant ainsi des produits saturés.

Ces composés, représentés par la formule générale



se scindent sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse en acides chlorhydrique et bromhydrique et fournissent les composés



qui rentrent dans la série

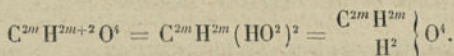


dont ils peuvent être considérés comme des dérivés par substitution.

Ils s'unissent également aux hydracides et forment des composés qui sont les isomères des chlorures, bromures et iodures alcooliques. L'éthylène seul engendre dans ces circonstances des produits identiques avec les chlorure, bromure et iodure d'éthyle.

En fixant 2 (HO²), les hydrocarbures de cette famille donnent naissance à des alcools diatomiques ou *glycols*, dont la compo-

sition est représentée par la formule générale

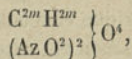


En s'assimilant une molécule d'acide hypochloreux, ils engendrent les *chlorhydrines* de ces glycols.

Les hydrocarbures de ce groupe, en s'unissant à l'acide sulfurique hydraté, donnent naissance à des composés identiques ou isomères de l'acide éthylsulfurique et de ses homologues.

Ils sont absorbés par l'acide sulfurique anhydre et produisent des combinaisons appartenant à la classe des acides sulfonés, dont l'acide éthylsulfureux peut être considéré comme le type.

Ces hydrocarbures s'unissent directement à la vapeur nitreuse et donnent naissance à des composés représentés par la formule générale



qu'on peut considérer comme des glycols dinitreux.

Enfin ils s'oxydent directement sous l'influence du permanganate de potasse bibasique, et donnent naissance à des acides en perdant H^2 et gagnant O^2 . C'est ainsi que l'éthylène se change en acide oxalique.

MÉTHYLÈNE OU PROTÈNE. (Éq. = 14.)

§ 61. Le premier terme de cette intéressante série, le *méthylène*, nous est complètement inconnu quant à présent. Lorsqu'on essaye de le retirer de l'esprit de bois à l'aide des procédés qui nous permettent d'obtenir des alcools supérieurs les hydrocarbures qui s'y rattachent, on recueille un gaz formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures non absorbables par le brome, qui paraissent appartenir à la première famille.

Le premier représentant connu de la seconde famille est donc l'éthylène, dont nous allons faire connaître en détail les caractères les plus saillants.

ÉTHYLÈNE OU GAZ OLÉFIANT. DEUTÈNE. (Éq. = 28.)

§ 62. L'éthylène ou hydrogène bicarboné fut découvert en 1795 par une association de chimistes hollandais, qui l'obtinrent en chauffant de l'alcool avec un excès d'acide sulfurique. Ayant observé que ce gaz mis en présence du chlore engendrait un liquide huileux, ils lui donnèrent le nom de *gaz oléfiant*.

L'éthylène se produit dans un grand nombre de circonstances.

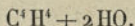
On observe constamment sa formation dans la décomposition ignée des matières organiques riches en carbone et particulièrement des résines, des matières grasses et de la houille ; c'est lui qui constitue la partie lumineuse du gaz de l'éclairage.

On l'obtient facilement et en grande abondance dans un état de pureté parfaite, en chauffant une partie en poids d'alcool avec 4 à 6 parties d'acide sulfurique concentré.

L'alcool, dont la composition est exprimée par la formule



peut en effet se dédoubler en

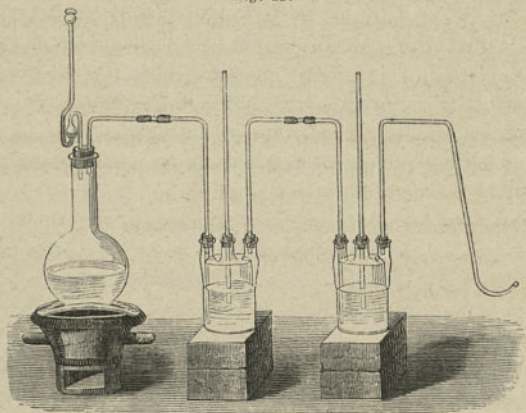


L'acide sulfurique, par son contact avec l'alcool, produit cette séparation vers la température de 175 à 180 degrés ; dès lors l'hydrogène bicarboné mis en liberté se dégage ; mais, à mesure que l'alcool se détruit, le point d'ébullition du mélange s'élève, et bientôt une partie de l'hydrogène bicarboné décompose l'acide sulfurique en produisant des acides sulfureux et carbonique qui le souillent en s'y mêlant. A la fin de la réaction, il se produit un boursoufflement considérable, et l'on obtient un dépôt de charbon.

Pour faire cette opération, on introduit l'alcool dans un ballon de verre (*fig. 22*), et l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré par petites portions, en agitant chaque fois afin d'éviter une trop brusque élévation de température. Lorsque la quantité d'acide sulfurique nécessaire a été ajoutée, on chauffe légèrement le ballon jusqu'à ce que l'ébullition se manifeste. Afin de débarrasser le gaz des produits étrangers qui se forment en même

temps, on le fait passer à travers deux flacons qui renferment, le premier une dissolution de potasse, le second de l'acide sulfurique concentré, le premier arrêtant les acides sulfureux et carbonique, le second les vapeurs d'éther ; le gaz ainsi purifié est reçu sur la cuve à eau dans des éprouvettes ou des flacons remplis de ce liquide. On arrête l'opération dès qu'il apparaît des vapeurs blanches et que le boursoufflement se manifeste.

Fig. 22.



On doit à M. Vohler une modification très-simple, qui permet de régulariser l'opération et d'éviter le boursoufflement qui se manifeste toujours à la fin de la réaction. Celle-ci consiste dans l'addition d'une certaine quantité de sable fin aux matières qui servent à la production du gaz. A l'aide de cette addition, le dégagement du gaz se fait jusqu'à la fin avec une régularité parfaite.

Suivant Ebelmen, on obtient un produit très-pur en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 4 parties d'acide borique fondu, réduit en poudre fine, avec une partie d'alcool absolu ; le gaz, pour être purifié, n'a besoin que d'un lavage à l'eau. Quand on fait usage de cette méthode, il faut éviter l'obstruction des tubes par une certaine quantité d'acide borique que le

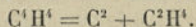
gaz entraîne toujours ; on remédie facilement à cet inconvénient en employant des tubes très-larges.

§ 63. Ainsi préparé, l'hydrogène bicarboné est un gaz incolore, insipide, doué d'une légère odeur empyreumatique. Sa densité, déterminée par Th. de Saussure, a été trouvée de 0,9785 ; sa densité théorique est de 0,982. 1 litre de ce gaz pèse, par conséquent, 1^{er}, 274. Une chaleur intense le décompose en charbon, hydrogène et gaz des marais. L'électricité produit le même effet. Au moyen d'une pression de plusieurs atmosphères et du froid considérable produit par le bain d'acide carbonique solide et d'éther, on en opère la liquéfaction. On obtient de la sorte un liquide incolore, très-mobile et très-réfringent.

Table représentant, d'après Faraday, la tension de vapeur de l'hydrogène bicarboné liquide à diverses températures.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES.	TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	ATMOSPHÈRES.
— 76,1	4,60	— 42,8	12,23
— 70,5	5,10	— 37,2	14,79
— 65,0	5,84	— 31,7	17,75
— 59,5	6,89	— 26,1	21,11
— 53,9	8,30	— 20,5	24,87
— 48,3	10,07	— 17,5	26,90

§ 64. Nous avons dit précédemment qu'une chaleur rouge décompose le gaz oléfiant en charbon et gaz des marais ; l'équation suivante en rend parfaitement compte :



Il suffit, pour opérer cette décomposition, de faire passer le gaz à travers un tube de porcelaine disposé horizontalement dans le laboratoire d'un fourneau à reverbère. L'hydrogène le convertit en hydrure d'éthyle.

L'hydrogène bicarboné s'enflamme au contact de l'air par l'ap-
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

proche d'un corps en ignition, et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Le gaz des marais donne, dans les mêmes circonstances, une flamme d'un éclat beaucoup moins vif. Il est très-facile de se rendre compte de cette différence.

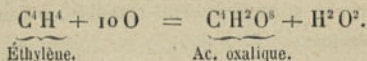
En effet, pour qu'une flamme soit éclairante, il est nécessaire qu'elle contienne en suspension des particules solides qui, portées à l'incandescence, jouissent de la propriété de rayonner une vive lumière. Or la proportion du carbone contenu dans le gaz oléfiant étant double de celle que renferme le gaz des marais pour la même quantité d'hydrogène, les particules de carbone qui se déposeront dans la flamme étant en nombre plus considérable, celle-ci devra posséder un plus vif éclat. Il ne faudrait pas néanmoins conclure de là qu'un gaz encore plus riche en carbone devrait donner une flamme plus lumineuse. Les corps fortement chargés de carbone, tels que les huiles essentielles et les résines, donnent, en effet, des flammes rougeâtres et très-fuligineuses par suite de la masse du noir de fumée mis en liberté. Il ne suffit pas, en effet, qu'il existe du charbon en suspension dans l'intérieur d'une flamme pour qu'elle soit éclairante, il faut, en outre, que la chaleur développée par la combustion soit assez intense pour le porter à l'incandescence.

L'eau dissout une très-faible porportion d'éthylène.

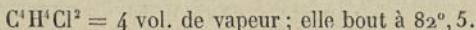
Mêlé d'oxygène ou d'air, il détone soit par l'étincelle électrique, soit par l'intervention d'un corps en combustion. Si l'on introduit dans un flacon de 4 onces un mélange de 1 partie d'hydrogène bicarboné et de 3 parties d'oxygène, et qu'on approche du goulot un corps en ignition, il se produit une détonation violente qui détermine toujours la rupture du vase.

Mêlé à de l'oxygène ozoné à la température ordinaire, l'éthylène donne des vapeurs blanches qui irritent les yeux et se dissolvent facilement dans l'eau.

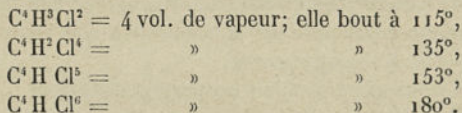
Cette eau s'acidifie promptement, d'après Schœnbein, et contient de l'acide formique. Une solution alcaline de permanganate de potasse convertit l'éthylène en acide oxalique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



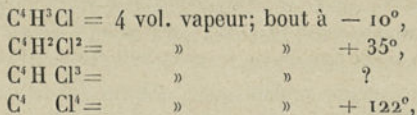
§ 65. Un mélange de chlore et d'hydrogène bicarboné brûle quand on l'enflamme ; il se forme de l'acide chlorhydrique, et le carbone se dépose sur les parois du vase qui contient le mélange sous la forme d'une poussière noire très-fine. Quand, au lieu d'enflammer le mélange précédent, on l'expose à la lumière diffuse, les gaz disparaissent graduellement, et l'on voit se former une substance huileuse découverte par cette association de chimistes hollandais dont nous avons parlé plus haut, et qui, pour cette raison, est désignée sous le nom de *liqueur des Hollandais*. Si le gaz oléfiant et le chlore sont employés à volumes égaux, ils disparaissent complètement. La combinaison précédente est représentée par la formule



Cette combinaison étant soumise à l'action du chlore donne une série de dérivés par substitution, entrevue par M. Laurent et étudiée avec le plus grand soin par M. Regnault, dont on peut représenter la composition par les formules suivantes :



Si l'on traite ces divers composés par une dissolution alcoolique de potasse, une réaction très-vive se manifeste ; du chlorure de potassium se dépose, et l'on obtient une série de produits volatils, renfermant du chlore, dont la composition est exprimée par les formules



et qui, comme on voit, correspondent au gaz oléfiant lui-même, dont ils ne diffèrent qu'en ce que l'hydrogène que renferme cette substance s'y trouve successivement remplacé par des quantités de chlore équivalentes.

75 degrés et se décompose rapidement à l'air au-dessus de 85.

Une dissolution alcoolique de potasse dédouble l'iodure d'éthylène à la manière des composés chlorés et bromés correspondants, et fournit un liquide bouillant à 56 degrés, d'odeur légèrement alliagée, dont la composition est exprimée par la formule



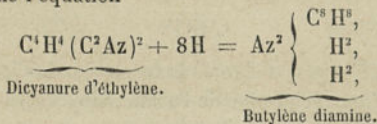
Dans cette circonstance, il se produit une altération beaucoup plus profonde que dans le cas précédent, et l'on obtient une quantité comparativement très-faible d'*éthylène iodé*.

Les acides bromhydrique et iodhydrique se combinent directement à l'éthylène et donnent naissance à des produits qui, selon M. Berthelot, présenteraient l'identité la plus complète avec le bromure et l'iodure d'éthyle.

On peut obtenir un dicyanure d'éthylène correspondant aux dichlorure et dibromure en chauffant pendant tout un jour, à la température du bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de dibromure et de cyanure de potassium en dissolution alcoolique employés dans le rapport de 1 équivalent du premier pour 2 du second. Le contenu des tubes étant filtré, puis soumis à la distillation, laisse un résidu demi-fluide, de couleur brune, qu'on filtre une seconde fois à 100 degrés. Ce liquide épais, étant fortement refroidi, laisse déposer une matière cristalline qu'on presse entre des doubles de papier buvard. On achève sa purification en la faisant cristalliser dans l'éther.

Ainsi préparé, le dicyanure d'éthylène se présente sous la forme de cristaux brunâtres, qui fondent à 37 degrés. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion, l'éther en dissout de faibles quantités. Sa densité est de 1,023.

L'hydrogène naissant le transforme en butylène diamine, ainsi que l'exprime l'équation



Suivant M. Maxwell Simpson, la potasse alcoolique l'attaque

à la température de l'ébullition, dégage de l'ammoniaque et donne naissance à du succinate de potasse. Nous reviendrons sur cette réaction lorsque nous nous occuperons de l'acide succinique. L'acide azotique ordinaire et l'acide chlorhydrique lui font éprouver la même transformation.

On connaît deux sulfures d'éthylène, un protosulfure et un bisulfure, qu'on peut obtenir en faisant agir sur la liqueur des Hollandais bromée soit le monosulfure, soit le bisulfure de potassium.

Le premier de ces composés, qui est représenté par la formule



est une substance incolore, cristallisée, fusible à 112 degrés et susceptible d'être distillée sans décomposition à la température de 200 degrés. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement, le sulfure de carbone mieux encore, et l'abandonnent par l'évaporation sous la forme de prismes tabulaires clinorhombiques. L'acide azotique l'attaque à l'ébullition et donne naissance à de l'oxysulfure d'éthylène.

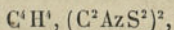
Le second composé, représenté par la formule



est une poudre amorphe d'un blanc jaunâtre. On l'obtient par l'action prolongée du bisulfure de potassium sur la liqueur des Hollandais, chlorée ou bromée.

Ce composé fond au-dessus de 100 degrés et se détruit par la distillation.

En faisant agir le sulfocyanure de potassium sur la liqueur des Hollandais, M. Buff a obtenu le sulfocyanure d'éthylène



produit qui se dépose sous la forme de beaux cristaux de sa dissolution alcoolique.

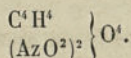
L'éthylène est absorbé par l'acide sulfurique anhydre et forme une combinaison cristallisée à laquelle on donne le nom de *sulfate de carbyle*.

L'acide sulfurique fumant l'absorbe aisément, suivant Regnault, et donne naissance à de l'*acide isothionique*.

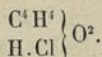
Il se dissout par une longue agitation dans l'acide sulfurique au maximum de concentration, et forme l'isomère du précédent, l'*acide sulfovinique*. Étendu d'eau, ce dernier se décompose par l'ébullition et donne naissance à de l'alcool vinique parfaitement identique à celui qui prend naissance dans la fermentation des liquides sucrés.

L'acide nitrique est sans action sur l'éthylène.

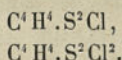
L'acide nitreux s'y unit et donne naissance au composé



L'acide hypochloreux dissous dans l'eau se combine directement à l'éthylène et donne naissance à la *monochlorhydrine*



Les chlorures jaune et rouge de soufre s'unissent à l'éthylène. On obtient ainsi des composés liquides, parfaitement définis, qu'on ne saurait distiller sans en opérer la destruction. Ces composés sont représentés par les formules



§ 66. On analyse le gaz oléfiant à la manière du gaz des marais, en faisant détoner dans l'eudiomètre à mercure 1 volume de ce gaz avec un excès d'oxygène. La proportion d'acide carbonique et d'eau qui se sont formés, et qu'il est très-facile d'apprécier, permet d'établir la composition du gaz.

Supposons qu'on introduise dans

l'eudiomètre.....	100 ^{cc} gaz oléfiant,
	+ 500 ^{cc} oxygène,
ce qui forme un total de.....	600 ^{cc}

Si nous faisons passer l'étincelle, il reste.....	400 ^{cc}
--	-------------------

Si l'on agite avec de la potasse le résidu précédent, on a.....	200 ^{cc} qui est de l'oxyg. pur.
Le mélange renferme donc.....	200 ^{cc} d'acide carbonique.
Or 200 ^{cc} acide carb. = 100 ^{cc} vap. C. +	200 ^{cc} oxygène.

Mais on avait employé 500^{cc} d'oxygène ; 200 restent, 200 ont servi à former de l'acide carbonique.

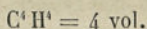
Il a donc disparu..... 100^{cc} d'oxygène,
qui exigent..... 200^{cc} d'hydrogène pour former
de l'eau.

On déduit de là que :

100 vol. gaz oléfiant = 100 vol. vap. C. + 200 vol. hydr.,
ou, en divisant par 100;

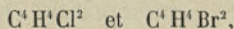
1 vol. gaz oléfiant = 1 vol. vap. C. + 2 vol. hydr.

La composition de l'éthylène est représentée par la formule



§ 67. On désigne sous le nom d'*éthylidène* un hydrocarbure isomère de l'éthylène, qu'on suppose exister dans l'aldéhyde. Bien qu'on n'ait pu l'isoler jusqu'à présent, on ne saurait néanmoins en méconnaître l'existence dans certains composés qui, présentant l'identité de composition la plus parfaite avec certains dérivés de l'éthylène, jouissent néanmoins de propriétés très-différentes.

C'est ainsi que, lorsqu'on fait agir les perchlores et perbromures de phosphore sur l'aldéhyde, on obtient les composés



qui, identiques à ceux qui dérivent de l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle et du brome sur le bromure d'éthyle, diffèrent essentiellement de la liqueur des Hollandais chlorée et bromée.

D'une autre part, l'acide lactique obtenu par l'action réciproque de l'acide nitreux et de l'*alanine*, substance dérivée de l'aldéhyde, est identique à l'acide de fermentation, tandis que celui qu'on obtient en faisant agir la potasse sur la cyanhydrine du glycol, qui renferme manifestement le groupement éthylène, n'est autre que l'acide *sarcolactique* isomère du précédent.

De ces faits et de plusieurs autres qu'il serait trop long d'énumérer, il découle de la manière la plus évidente qu'il existe

deux hydrocarbures isomériques, dont un seul nous est connu à l'état libre, qui sont représentés par la formule



PROPYLÈNE OU TRITÈNE. (Éq. = 42.)

§ 68. Signalé pour la première fois par le capitaine Reynolds parmi les produits de la décomposition ignée des vapeurs de l'alcool amylique, son existence fut reconnue presque à la même époque par M. Cahours dans le mélange des gaz qui prennent naissance lorsqu'on fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre des vapeurs d'acide butyrique, valérique, œnanthylique, etc.

Postérieurement, MM. Berthelot et de Luca firent connaître la production du propylène dans la réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine et l'obtinrent bientôt après dans un état de pureté parfaite par l'action réciproque de l'acide chlorhydrique du mercure et du propylène iodé.

A cet effet on introduit dans un petit ballon, au col duquel on adapte par l'intermédiaire d'un bouchon un tube propre à recueillir les gaz, les substances que nous venons de nommer dans les proportions suivantes :

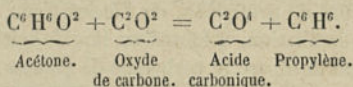
Mercure.....	150 grammes.
Propylène iodé.....	30 »
Acide chlorhydrique fumant, 50 à	60 »

En chauffant légèrement ce mélange, l'action commence bientôt et se continue ensuite d'elle-même. Les proportions indiquées ci-dessus permettent, suivant MM. Berthelot et de Luca, d'obtenir environ 3 litres de propylène.

M. Dusart s'est procuré de son côté le propylène, en soumettant à la distillation un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse desséchés.

L'acétate fournit de l'acétone et l'oxalate de l'oxyde de carbone qui, en réagissant l'un sur l'autre, donnent naissance à de l'acide carbonique et à du propylène, ainsi que l'exprime

l'équation suivante :



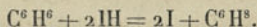
Le gaz formé dans cette circonstance est identique avec le propylène de M. Berthelot.

§ 69. A l'état de pureté, le propylène possède une odeur particulière légèrement phosphorée.

Refroidi à -40 degrés, il ne change pas d'état.

Le propylène, en s'assimilant 2 équivalents d'hydrogène, se change en hydrure de propyle.

On peut facilement réaliser cette hydrogénation en faisant agir à 280 degrés l'acide iodhydrique sur le propylène. En effet on a



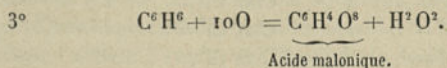
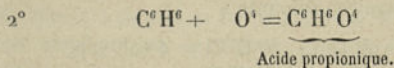
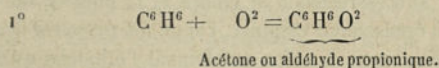
Le propylène engendre par son contact avec l'oxygène naissant des produits qui s'y rattachent de la manière la plus simple.

L'acide chromique agit-il brusquement sur le propylène, il le change en un mélange d'acétone et de son isomère, l'aldéhyde propionique.

En modérant l'action, on obtient de l'acide propionique.

Le permanganate de potasse exerce une action plus profonde et donne naissance à de l'acide malonique.

Ces diverses réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :



Le propylène amené dans un tube de Liebig contenant de l'acide sulfurique au maximum de concentration pur et bouilli est

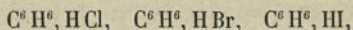
absorbé rapidement avec dégagement de chaleur. Si, lorsque l'acide est saturé de propylène, on l'étend d'eau, puis qu'on le soumette à la distillation, il fournit un liquide spiritueux, soluble dans l'eau, d'où le sépare le carbonate de potasse.

Ce liquide purifié par une nouvelle distillation, après une seconde digestion sur le carbonate de potasse, brûle avec une flamme plus éclairante que celle de l'alcool ordinaire.

Le produit ainsi formé présente la composition de l'alcool propylique normal, mais il en diffère, et par le point d'ébullition, et par un certain nombre de réactions : c'est l'*alcool isopropylique*.

Abandonné sur une couche d'acide chlorhydrique fumant, le propylène est absorbé lentement à la température ordinaire et ne disparaît complètement qu'au bout de quelques semaines. A 100 degrés, l'expérience exige à peine trente heures pour s'accomplir.

Les acides bromhydrique et iodhydrique se comportent de la même manière que l'acide chlorhydrique et sont absorbés plus rapidement encore. Il se forme dans ces circonstances des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de propylène



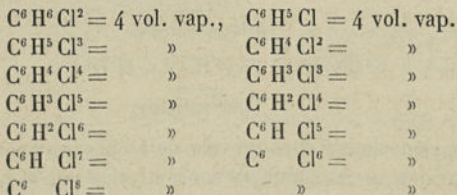
isomères de chlorure, bromure et iodure de propyle.

Le propylène s'unit directement au chlore à la manière de l'éthylène et donne le composé



homologue de la liqueur des Hollandais.

En faisant agir successivement le chlore et la potasse sur le propylène jusqu'à épuisement complet, j'ai pu me procurer deux séries parallèles analogues à celles que fournit l'éthylène qu'on peut formuler de la manière suivante :



Le brome l'absorbe de même facilement en donnant le composé



M. Reboul s'est procuré deux isomères du bromure de propylène en faisant agir l'acide bromhydrique sur le propylène bromé et sur son isomère le bromure d'allyle; on connaît ainsi :

Le bromhydrate de propylène bromé bouillant à 122 degrés ;

Le bromhydrate de bromure d'allyle bouillant entre 162 et 164 degrés.

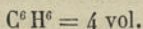
Le bromure de propylène bout à 146 degrés.

Le propylène s'unit également à l'iode et donne un liquide très-pesant, dont la composition analogue à celle des produits précédents est représentée par la formule



En faisant agir sur l'acétate d'argent un mélange d'acide acétique cristallisable et de bromure de propylène, on obtient un *propylglycol diacétique*, d'où l'on extrait le *glycol propylique* en saponifiant le composé précédent par la potasse caustique.

La composition du propylène est représentée par la formule



BUTYLÈNE OU TÉTRÈNE. (Éq. = 56.)

§ 70. Retiré pour la première fois par Faraday du gaz obtenu par la décomposition pyrogénée des corps gras, on le voit se produire dans un grand nombre de décompositions analogues. M. Wurtz a signalé sa formation dans la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur et dans l'action réciproque du chlorure de zinc et de l'alcool butylique. M. de Luynes s'est pareillement procuré des quantités notables de butylène en faisant réagir l'acétate d'argent sur l'iodhydrate de butylène.

§ 71. Gazeux à la température ordinaire, le butylène se liquéfie facilement par l'action du froid. Il se présente alors sous la forme d'un liquide incolore très-mobile, d'une odeur alliacée et bouillant

vers la température de zéro. Placé dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther, il se prend en une masse blanche formée de cristaux confus.

Insoluble dans l'eau, il se dissout assez bien dans l'alcool et mieux encore dans l'éther.

Le butylène se combine directement au brome et donne un liquide pesant, bouillant à la température de 158 degrés, dont la composition est représentée par la formule



Il s'unit également à l'acide iodhydrique et donne le composé



Ce composé s'obtient, suivant M. de Luynes, lorsqu'on distille lentement de l'érythrite avec une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à zéro, à laquelle on ajoute du phosphore rouge.

L'iodhydrate de butylène, isomère de l'iodure de butyle, est un liquide doué d'une odeur agréable. Il bout à la température de 118 degrés. Sa densité est de 1,584 à 30 degrés.

En faisant agir l'oxyde d'argent récemment précipité sur l'iodhydrate de butylène, on obtient indépendamment de l'iodure d'argent un liquide qui n'est autre que l'hydrate de butylène isomère de l'alcool butylique.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur est forte et la saveur brûlante. L'eau le dissout en quantités notables, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il bout entre 96 et 98 degrés.

En remplaçant dans l'expérience précédente l'oxyde d'argent par les différents sels de ce métal, on obtient les différents éthers du butylène.

L'acétate d'argent, entre autres, réagit énergiquement sur l'iodhydrate de butylène et fournit un produit huileux, bouillant entre 111 et 113 degrés, dont l'odeur est agréable.

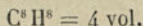
Le bromure de butylène



de son côté, fournit par son contact, soit avec l'oxyde d'argent,

soit avec ses sels, le *glycol butylénique*, ainsi que les différents éthers de ce glycol.

La composition du butylène est représentée par la formule



AMYLÈNE OU PENTÈNE. (Éq. = 70.)

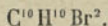
§ 72. L'amylène, obtenu pour la première fois par M. Balard en chauffant l'alcool amylique avec le chlorure de zinc, prend également naissance lorsqu'on chauffe cet alcool avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Le produit de la distillation traité par une dissolution de potasse renferme, outre l'amylène, de l'alcool amylique, de l'hydrure d'amylic et des polymères de l'amylène. En faisant digérer pendant quarante-huit heures environ un mélange d'une partie d'alcool amylique et une partie et demie de chlorure de zinc anhydre qu'on distille ensuite, on obtient un rendement plus considérable.

§ 73. Ce produit, qui prend naissance dans une foule de circonstances, est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur éthérée agréable.

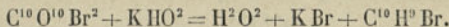
Sa densité est de 0,667; il bout à 35 degrés.

Il brûle avec une flamme blanche très-éclairante.

Il se comporte avec le brome de la même manière que le gaz oléfiant et donne naissance à un liquide pesant dont la composition, analogue à celle de la liqueur des Hollandais bromée, est représentée par la formule



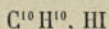
Ce liquide, qui bout à la température de 175 à 180 degrés, se dédouble à la manière de son homologue inférieur au contact d'une solution alcoolique de potasse en eau, bromure de potassium et amylène bromé, ainsi que l'exprime l'équation



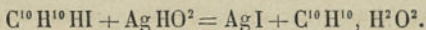
L'amylène s'unit pareillement aux hydracides et donne naissance à des composés isomères des éthers simples de la série

amylique. Ces produits en diffèrent notablement par la facilité avec laquelle ils tendent dans un grand nombre de réactions à régénérer l'amylène.

Lorsqu'on fait agir sur l'iodhydrate d'amylène



une proportion équivalente d'oxyde d'argent précipité récemment et disposé dans un ballon qu'on maintient dans de la glace fondante, il se produit de l'iodure d'argent et de l'hydrate d'amylène. Ce dernier présente la composition centésimale de l'alcool amylique normal



En soumettant le mélange à la distillation, le bihydrate d'amylène vient se condenser avec la vapeur d'eau dans un récipient refroidi.

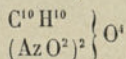
Ce liquide, débarrassé de l'eau et séché sur du chlorure de calcium anhydre, bout à 105 degrés. Maintenu à 200 degrés, il se dédouble en eau et amylène.

Il absorbe rapidement les hydracides et entre autres l'acide iodhydrique, en reproduisant l'iodhydrate d'amylène qui a servi à le produire.

Mêlé à l'acide sulfurique, l'hydrate d'amylène s'échauffe, jaunit et bientôt il se sépare deux couches, dont la supérieure renferme de l'amylène mêlé de quelques-uns de ses polymères, tandis que la couche inférieure renferme de l'acide sulfurique renfermant une faible proportion d'un acide sulfoconjugué.

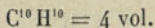
Le brome en agissant sur l'hydrate d'amylène donne de l'eau et du bromure d'amylène, ce qui établit nettement la constitution de ce composé.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs nitreuses dans de l'amylène qu'on a soin de refroidir, il se dépose des cristaux solubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone s'en séparant sous la forme de lames rectangulaires représentées par la formule



qu'on peut considérer comme de l'*amyglycol diazoteux*.

La composition de l'amyline est représentée par la formule



HEXÈNE. (Éq. = 84.)

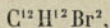
§ 74. On retire des produits de la distillation du boghead un liquide limpide, bouillant entre 70 et 71 degrés, qui présente la composition de l'homologue immédiatement supérieur de l'amyène. M. Wurtz a pareillement retiré des huiles de marc un hydrocarbure qui présente une composition identique.

Ces deux échantillons sont considérés comme identiques à l'hydrocarbure obtenu par MM. Pelouze et Cahours, en faisant agir une dissolution alcoolique de potasse sur le chlorure d'hexyle.

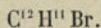
Enfin, de leur côté, MM. Geibel et Buff, en faisant réagir le sodium sur l'hydrure d'hexyle bichloré, ont obtenu un carbure d'hydrogène bouillant entre 68 et 70 degrés, comme celui de MM. Pelouze et Cahours, et présentant une densité identique.

L'hydrocarbure obtenu dans ces diverses circonstances s'unit directement aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, et forme des combinaisons isomères, des éthers chlorhydro, bromhydro, iodhydro-hexylique, mais non identiques à ces derniers.

Il s'unit directement au brome avec dégagement de chaleur en donnant naissance au composé



homologue de la liqueur des Hollandais bromée. Ce dernier bout entre 195 et 200 degrés, en éprouvant à la fin de la distillation une légère décomposition et se dédouble à la manière de cette substance par ébullition avec une solution alcoolique de potasse en bromure de potassium et en hexylène bromé



Ce produit, chauffé pendant douze à quinze heures en vases clos avec une solution alcoolique de potasse, perd le dernier équivalent de brome qu'il renferme sous forme d'acide bromhy-

drique et donne naissance à l'hydrocarbure



homologue du *valérylène* et du *crotonylène*.

Cet hydrocarbure, qui bout entre 76 et 80 degrés, possède la composition du diallyle avec lequel il n'est qu'isomère, ce dernier bouillant à 59 degrés.

Lorsqu'on fait agir une solution très-concentrée d'acide iodhydrique sur la mannite, on obtient, suivant MM. Wauklyn et Erlenmeyer, un iodhydrate d'hexylène, qui, traité par la potasse en solution alcoolique, donne une huile légère bouillant entre 68 et 70 degrés, dont la composition est identique à celle de l'hexène.

Ce produit, qui se comporte en outre avec le brome et les hydracides de la même manière que l'hexène extrait du boghead, ou préparé par les procédés que nous avons décrits précédemment, paraît présenter avec lui quelques différences au point de vue des propriétés.

Quelques chimistes en ont, par suite, conclu qu'il existe deux hexènes isomériques, qu'ils désignent sous les noms de α -hexène et β -hexène.

HEPTÈNE OU OENANTHYLÈNE. (Éq. = 98.)

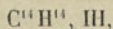
§ 75. Cet hydrocarbure, qui se rencontre comme le précédent dans l'huile légère que fournit la distillation du boghead, peut s'obtenir soit en traitant le chlorure d'heptylène par le sodium, soit en faisant agir une solution alcoolique de potasse sur le chlorure d'heptyle, soit enfin en distillant l'alcool heptylique sur le chlorure de zinc.

L'heptylène est un liquide incolore, très-mobile, d'une densité de 0,710 à 0,720, bouillant à 94 degrés.

Il possède une odeur alliée particulière. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Chauffé en vases clos pendant douze heures au bain-marie avec de l'acide iodhydrique fumant, cet hydrocarbure engendre un

iodhydrate

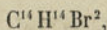


bouillant à la température de 170 degrés.

Il forme avec le chlore et le brome les composés

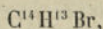


et



homologues de la liqueur des Hollandais.

En faisant agir une solution alcoolique de potasse sur l'heptylène bibromé, on obtient le composé



lequel, maintenu pendant quelques heures en vases clos à 140 degrés avec une solution alcoolique de potasse, fournit l'hydrocarbure



homologue du crotonylène.

OCTÈNE OU CAPRYLÈNE. (Éq. = 112.)

§ 76. Cet hydrocarbure, qui paraît prendre naissance dans la distillation des acides cœnanthylique, pélargonique, palmitique, en présence de la chaux potassée, se rencontre, ainsi que l'a reconnu M. Wurtz, parmi les produits de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. MM. Pelouze et Cahours l'ont obtenu en chauffant le chlorure d'octyle avec une solution alcoolique de potasse.

Le meilleur procédé de préparation de l'octène, dont on doit la connaissance à M. Bouis, consiste à distiller de l'alcool octylique sur du chlorure de zinc fondu; on recueille dans le récipient de l'eau surnagée par une couche d'octène. Une nouvelle distillation du produit, séparé de l'eau, sur du chlorure de zinc, puis sur du sodium, le donne parfaitement pur.

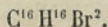
§ 77. L'octène est un liquide incolore très-mobile, très-réfringent. Son odeur est forte et aromatique.

Il bout, suivant M. Bouis, à 125 degrés, de 118 à 120, suivant

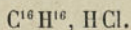
MM. Pelouze et Cahours, au-dessous de 120 (Wurtz), entre 115 et 117 (Schorlemmer).

Il est insoluble dans l'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion. Il dissout l'iode en se colorant en rouge et enlève ce métalloïde à sa dissolution aqueuse.

Il s'unit directement au brome comme ses homologues et forme le composé

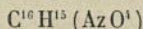


L'octène absorbe lentement l'acide chlorhydrique; il se produirait probablement, en prolongeant suffisamment le contact, un composé de la forme

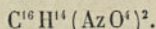


L'acide azotique agit vivement sur l'octylène.

Suivant l'état de concentration de l'acide, la durée du contact et la température, il se forme divers produits. On obtient ainsi deux dérivés nitrés

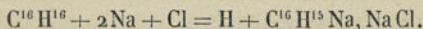


et



Il se produit, en outre, un acide très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, cristallisant en prismes, et répandant, lorsqu'on le chauffe, des vapeurs blanches et irritantes.

Le sodium n'attaque pas l'octène même à chaud. Fait-on agir tout à la fois sur cet hydrocarbure du sodium et du chlore, de l'hydrogène se dégage, et l'on obtient un produit renfermant ces deux éléments, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



On obtiendrait d'après M. Bouis un polymère du caprylène en abandonnant pendant quelque temps à lui-même un mélange d'alcool octylique et d'acide sulfurique fumant. On voit bientôt se former à la surface une couche huileuse dont la proportion augmente graduellement. Des lavages à l'eau, puis à l'alcool, et finalement une digestion sur la potasse caustique, permettent d'obtenir ce produit à l'état de pureté.

Lorsqu'on fait agir sur l'octène un mélange de bichromate

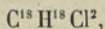
de potasse, d'eau et d'acide sulfurique, en maintenant le mélange en ébullition pendant au moins douze heures, on détermine l'oxydation de cet hydrocarbure et l'on obtient, suivant M. de Clermont, un mélange d'acides propionique et caproïque.

PÉLARGYLÈNE OU NONÈNE. (Éq. = 126.)

§ 78. Cet hydrocarbure, qui prend naissance, en même temps que quelques-uns de ses homologues, dans la distillation sèche des acides hydroléique et méta-oléique, peut s'obtenir, comme ses homologues inférieurs, en faisant agir une solution alcoolique de potasse sur le chlorure de nonyle (Pelouze et Cahours). On le trouve également suivant M. Wurtz parmi les produits de l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique.

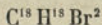
C'est une huile incolore et limpide bouillant vers 140 degrés, dont la densité est d'environ 0,761. Insoluble dans l'eau, il se dissout très-bien, suivant Fremy, dans l'alcool et dans l'éther.

D'après Fremy, le nonylène s'unit directement au chlore à la température ordinaire et donne le composé

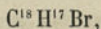


liquide huileux, plus dense que l'eau, d'une odeur qui rappelle celle de l'anis.

Suivant M. Wurtz, le nonylène s'unirait également au brome. La combinaison formée



est un liquide très-dense qu'une solution alcoolique de potasse attaque vivement. On obtient de la sorte un liquide bromé renfermant probablement le composé



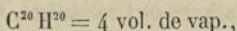
mais qui ne présente pas de point d'ébullition fixe.

DÉCÈNE OU CAPRÈNE, (Éq. = 140.)

§ 79. En faisant agir la potasse alcoolique sur l'éther chlorhydrodécyclique



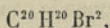
MM. Pelouze et Cahours ont vu se produire un hydrocarbure représenté par la formule



bouillant à la température de 160 degrés. Ce dernier est isomérique ou peut-être identique avec le *diamylène* antérieurement obtenu par M. Cahours en faisant agir à chaud l'acide sulfurique au maximum de concentration sur l'alcool amylique, en vue d'obtenir le véritable amyène, composé qui ne fut isolé que postérieurement par M. Balard, au moyen de l'action réciproque de cet alcool et du chlorure de zinc.

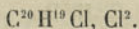
Suivant M. Bäuer, à qui l'on doit un travail intéressant sur le diamylène, cet hydrocarbure entrerait en ébullition à 165 degrés et posséderait une densité de 0,778.

Lorsqu'on ajoute à une dissolution étherée de diamylène du brome par petites portions, jusqu'à ce qu'il cesse d'être décoloré, en ayant soin de refroidir fortement, on obtient un homologue de la liqueur des Hollandais bromée

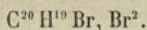


qui se décompose partiellement lorsqu'on essaye de le distiller. La dissolution étherée de ce corps engendre une *mono* et une *diacétine* d'un *alcool amylic* qu'on peut en extraire au moyen de la potasse caustique.

En faisant passer un courant de chlore dans du diamylène refroidi d'abord fortement et dont on élève progressivement la température, on obtient un liquide qui, purifié par un lavage à l'eau alcalinisée, séché sur du chlorure de calcium anhydre et distillé, présente la composition



Traité par le brome sans prendre les ménagements que nous venons d'indiquer, le diamylène se transforme en un composé semblable



Le composé chloré précédent, chauffé en vases clos avec de la potasse caustique, perd 2 équivalents d'acide chlorhydrique et

se change en rutylène chloré



lequel, traité de nouveau en vases clos par la potasse caustique à une température plus élevée, donne finalement l'hydrocarbure



isomère de l'essence de térébenthine.

CÉTÈNE OU HEXADÉCÈNE. (Éq. = 224.)

§ 80. Cet hydrocarbure, qui est à l'éthyl ce que le gaz oléfiant est à l'alcool vinique, s'obtient, à la manière de ce dernier, en soumettant l'éthyl à des distillations répétées sur de l'acide phosphorique anhydre.

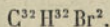
La distillation rapide de la cétine, suivie d'un traitement par la potasse qui dissout les acides gras, permet également d'isoler le cétène.

C'est un liquide incolore, huileux, insipide, tachant le papier, brûlant avec une belle flamme blanche et distillant sans altération entre 275 et 280 degrés. Sa densité est de 0,789 à 15 degrés.

Insoluble dans l'eau, le cétène se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le cétène s'unit aux acides chlorhydrique et bromhydrique à la température ordinaire; l'absorption est plus rapide à 100 degrés.

Il s'unit également au brome et donne un liquide pesant, jaunâtre, analogue à la liqueur des Hollandais bromée, dont la composition est exprimée par la formule



La composition du cétène est représentée par la formule

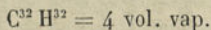


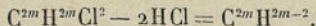
Tableau résumant quelques caractères physiques des hydrocarbures de ce groupe.

NOMS des HYDROCARBURES.	FORMULES.	ÉTAT.	POINT d'ébullition.	DENSITÉ sous forme gazeuse.	DENSITÉ à l'état liquide.
Méthylène.....	C^2H^2	inconnu.	"	"	"
Éthylène.....	C^4H^4	gazeux.	Inconnu.	0,978	"
Propylène.....	C^6H^6	id.	id.	1,472	"
Butylène.....	C^8H^8	condensable.	vers 0°. . .	1,926	"
Amylène.....	$C^{10}H^{10}$	liquide.	35°.	2,455	0,667
Oléène ou caproène. . .	$C^{12}H^{12}$	id.	65 à 68°.	2,902	0,702 à 709
OEnanthylène	$C^{14}H^{14}$	id.	94 à 96°.	3,386	0,718
Caprylène.	$C^{16}H^{16}$	id.	116 à 120°.	3,878	0,723
Nonylène.	$C^{18}H^{18}$	id.	140°.	4,359	"
Diamylène.	$C^{20}H^{20}$	id.	160°.	4,911	"
.....				
Cétène.	$C^{22}H^{22}$	id.	vers 280°.	7,856	0,789
Cérotène.	$C^{24}H^{24}$	solide.	"	"	"
Mélistène.	$C^{60}H^{60}$	id.	"	"	"

TROISIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}$.)

§ 81. Les hydrocarbures qui composent cette famille comprennent deux séries de produits isomères, dont l'une renferme des termes qui présentent la curieuse propriété d'échanger une partie de leur hydrogène contre des métaux. D'après M. Friedel, on pourrait obtenir les différents représentants de ce groupe à l'aide d'une méthode générale, qui consiste à faire réagir, en vases clos, à la température de 140 à 150 degrés, une solution alcoolique de potasse sur les dérivés chlorés des acétones. On aurait ainsi



En représentant l'acétylène, C^2H^2 , par



ses différents homologues deviendraient

$C^4H, C^2H^2,$	Allylène, méthylacétényle ;
$C^6H, C^4H^2,$	Éthylacétényle ;
$C^8H, C^6H^2,$	Propylacétényle ;
.....	

Je me propose d'entrer dans quelques détails relativement à l'histoire des deux premiers termes de cette série, l'*acétylène* et l'*allylène*, en raison des caractères, si pleins d'intérêt, qu'ils présentent et qu'on ne retrouve ni dans leurs isomères, ni dans aucun des hydrocarbures des autres familles.

A ces hydrocarbures se rattachent des dérivés nombreux, dont je ne ferai qu'effleurer l'étude, renvoyant ceux de mes lecteurs qui désireraient la compléter aux travaux de MM. Berthelot, Friedel, Liebermann, Henry, Reboul, etc.

Les hydrocarbures qui composent la seconde série, bien différents des précédents en ce qu'ils sont entièrement incapables d'échanger de l'hydrogène contre des métaux, paraissent jouer à

l'égard des alcools de la seconde famille un rôle analogue à celui que l'éthyle et ses homologues jouent à l'égard des alcools de la première.

PREMIÈRE SÉRIE.

ACÉTYLÈNE. (Éq. = 26.)

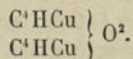
§ 82. Découvert en 1836, par M. Edmond Davy, l'acétylène a été particulièrement étudié par M. Berthelot. Il existe entre cet hydrocarbure et le radical C^4H^3 une relation analogue à celle que l'on observe entre l'éthylène et l'éthyle.

C'est un gaz incolore, dont la densité est égale à 0,92. Son odeur est désagréable. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

On n'a pu, jusqu'à présent, le liquéfier ni par le froid, ni par la pression, ni sous l'influence de ces deux agents réunis.

L'eau dissout environ son volume d'acétylène. L'essence de térebenthine en dissout à peu près deux fois son volume; le chloroforme et la benzine un volume quadruple du leur; enfin l'acide acétique cristallisable et l'alcool absolu en dissolvent près de 6 fois leur volume.

De tous les carbures d'hydrogène gazeux connus, c'est celui qui renferme la plus forte proportion de carbone. Son caractère principal est de former, dans la solution ammoniacale du sous-chlorure de cuivre, un précipité rouge marron, qui contient du cuivre, uni à un radical hydrocarboné et aussi à de l'oxygène. Ce composé, désigné par M. Berthelot sous le nom d'*acétylure de cuivre*, est représenté par la formule



L'acétylène est le seul carbure d'hydrogène qui ait été obtenu, jusqu'à présent, par l'union directe du carbone avec l'hydrogène. Pour réaliser cette synthèse, M. Berthelot a fait jaillir

l'arc voltaïque, qui se produit à l'aide de la pile, entre deux pointes de charbon, au milieu d'un courant d'hydrogène pur et sec.

Ce gaz se produirait encore, suivant M. Berthelot, dans toutes les combustions incomplètes; résultat qu'il est facile de mettre en évidence, en opérant de la manière suivante.

On étale sur les parois d'une éprouvette un peu profonde une solution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre, puis on y introduit un liquide organique très-volatil, de l'éther, par exemple, auquel on met le feu. En inclinant légèrement l'éprouvette et la faisant tourner lentement dans la main, de manière à mettre le plus possible en contact la dissolution cuivreuse avec la flamme, on voit bientôt apparaître le précipité rouge brun caractéristique.

On constate également la production de l'acétylène toutes les fois qu'une matière organique brûle avec développement de noir de fumée.

L'acétylène se produit encore dans un grand nombre d'autres circonstances; nous nous bornerons à signaler ici les principales.

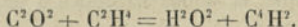
On en constate la formation toutes les fois que l'on traite par l'eau les matières noires qui prennent naissance dans la préparation du potassium.

C'est par ce moyen qu'Edmond Davy isola ce gaz pour la première fois. Ce procédé, qui présente un certain intérêt au point de vue historique, n'est pas à beaucoup près le meilleur que l'on puisse employer pour la préparation de ce gaz.

Plusieurs gaz carburés et vapeurs combustibles fournissent de l'acétylène, lorsqu'on les fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. C'est la vapeur d'éther qui donne la plus forte proportion d'acétylène.

Il se produit encore, d'après M. Odling, lorsqu'on fait traverser un tube, chauffé au rouge sombre, par un mélange à volumes égaux d'oxyde de carbone et de gaz des marais.

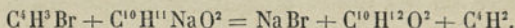
La réaction s'explique au moyen de l'équation



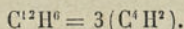
On doit à M. Sawitsch un procédé de préparation très-simple,

qui consiste à chauffer au bain-marie un mélange, à équivalents égaux, d'éthylène bromé et d'amylate de soude dans un matras, en verre fort, scellé à la lampe. Au bout d'une à deux heures de contact, on retire le matras du bain-marie, puis on le plonge, lorsqu'il est refroidi, dans un mélange réfrigérant, où on le maintient pendant un certain temps. On coiffe alors la partie effilée avec un tube en caoutchouc, à l'autre extrémité duquel on adapte un tube propre à recueillir les gaz. On brise la pointe et l'on reçoit l'acétylène dans des éprouvettes ou des flacons disposés sur une cuve à l'eau.

La production de l'acétylène, dans cette circonstance, s'explique au moyen de l'équation



§ 83. L'acétylène, mis en présence de l'hydrogène, à une température élevée, donne de petites quantités d'éthylène; il se forme particulièrement, dans cette expérience, des polymères et entre autres de la benzine

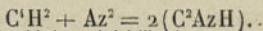


Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, dans une liqueur alcaline, cet hydrocarbure fixe 2 équivalents de ce gaz et se convertit en éthylène. On obtient facilement ce résultat, en faisant agir sur de l'acétylure de cuivre un mélange de zinc et d'ammoniaque, qui, comme on le sait, dégage de l'hydrogène.

Lorsqu'on introduit, dans une cloche disposée sur le mercure, de l'acétylène, de l'hydrogène en excès et du noir de platine comprimé, soutenu au milieu de ce mélange par un fil de platine disposé en spirale, l'acétylène absorbe progressivement l'hydrogène, s'en sature et finit, suivant M. de Wild, par se transformer en hydrure d'éthyle



L'azote s'unit directement à l'acétylène, sous l'influence de l'étincelle électrique, et donne naissance à de l'acide cyanhydrique; en effet, on a



Or les hydrocarbures et les vapeurs des composés organiques volatils engendrant de l'acétylène, sous l'influence de l'étincelle, il suit de là qu'il suffira d'introduire dans un eudiomètre de l'azote et des vapeurs carburées, puis de faire passer, à travers le mélange, une série d'étincelles électriques, pour donner naissance à de l'acide cyanhydrique.

Le chlore, mélangé à l'acétylène, détone à la lumière diffuse; de l'acide chlorhydrique prend naissance et du charbon se dépose.

En se plaçant dans des conditions convenables, on peut obtenir, avec l'acétylène et le chlore, un produit analogue à la liqueur des Hollandais, représenté par la formule



qui bout à 55 degrés.

Ce produit absorbe 2 nouvelles molécules de chlore et donne un liquide dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à la température de 145 degrés, dont la composition est représentée par la formule



Le brome se combine, en plusieurs proportions, à l'acétylène; on connaît :

Un dibromure



isomère de l'éthylène dibromé;

Un tétrabromure

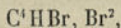


combinaison saturée, isomère de la liqueur des Hollandais bromée dibromée;

L'acétylène bromé



Enfin l'acétylène bromé dibromé



isomère de l'éthylène tribromé.

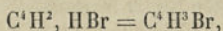
Lorsqu'on fait tomber, goutte à goutte, du bromure d'éthy-

lène bromé



dans une solution alcoolique bouillante de potasse, qu'on a privée de la petite quantité d'air qu'elle pouvait renfermer, par une ébullition de quelques minutes, il se forme de l'éthylène bi-bromé. La production de cette substance est accompagnée du dégagement d'une grande quantité de gaz, absorbable par une solution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre. Ce gaz, qui est un mélange d'acétylène et d'acétylène bromé, s'enflamme spontanément à l'air, propriété que ne possèdent ni l'acétylène, ni l'acétylène bromé, pris séparément, et qui, suivant M. Reboul, tiendrait à la double affinité de l'oxygène pour le carbone et l'hydrogène d'une part, et celle du brome pour l'hydrogène de l'autre.

L'acétylène, chauffé en vase clos à 100 degrés, avec une dissolution très-concentrée d'acide bromhydrique, engendre un composé très-volatil, le monobromhydrate d'acétylène



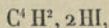
isomère de l'éthylène bromé.

L'iode ne paraît pas susceptible de s'unir à l'acétylène, à la température ordinaire, même sous l'influence des rayons solaires. Chauffés, pendant quinze à vingt heures, au bain-marie dans un ballon scellé à la lampe, ces deux corps s'unissent et donnent naissance au composé



qui se présente sous la forme de cristaux fusibles à 70 degrés.

Une dissolution concentrée d'acide iodhydrique absorbe peu à peu l'acétylène et produit un composé liquide



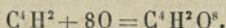
qui distille à 182 degrés sans éprouver d'altération appréciable.

L'acide sulfurique au maximum de concentration absorbe l'acétylène et forme une combinaison qui correspond à l'acide sulfovinique. En saturant la liqueur acide préalablement étendue d'eau par le carbonate de baryte, on obtient un sel très-nettement cristallisé.

Si l'on distille la liqueur précédente au lieu de la saturer par une base, on obtient, suivant M. Berthelot, une liqueur spiritueuse, plus volatile que l'eau, très-altérable, d'une odeur analogue à celle de l'acétone, mais plus irritante, et qui rappelle un peu celle de l'alcool allylique : c'est l'alcool acétylique

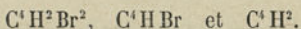


L'oxygène condensé sortant d'une combinaison peu stable peut transformer l'acétylène en acide oxalique. A cet effet, on met ce gaz en contact avec une solution aqueuse de permanganate de potasse. De l'oxygène se fixe directement sur l'hydrocarbure, et l'on a



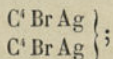
Il se forme en même temps de l'acide carbonique et de l'acide formique, mais en proportions très-faibles.

Nous avons dit plus haut qu'en décomposant par une solution alcoolique bouillante de potasse le bromure d'éthylène bibromé, ce dernier donnait naissance aux trois corps



En faisant passer les vapeurs à travers une dissolution alcoolique d'ammoniaque froide dans laquelle on fait tomber goutte à goutte une solution ammoniacale d'argent, on voit se former un précipité amorphe, explosif, auquel succède bientôt un précipité cristallin.

Si, dès que ce dernier se manifeste, on filtre la liqueur et qu'on achève la précipitation, on voit se déposer un produit qui cristallise en aiguilles d'un blanc d'argent. Ce dernier, qui détonne avec violence, soit par friction, soit au contact d'acides concentrés, a pour formule



c'est du bromacétylure d'argent.

On obtient également des précipités explosifs renfermant des métaux, lorsqu'on fait passer un courant d'acétylène à travers des solutions ammoniacales de sous-chlorure de cuivre, d'hypo-

sulfite double de soude et d'or, d'iodure rouge de mercure dans l'iodure de potassium, etc. M. Berthelot admet dans ces composés l'existence de radicaux organométalliques qui s'uniraient à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc., pour former des oxydes, chlorures, iodures, etc.

Nous ne saurions en dire davantage sur ce sujet, cette étude n'ayant été qu'ébauchée.

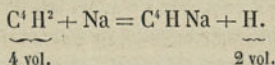
Quoi qu'il en soit, les propriétés de l'acétylène cuivreux et la présence de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage permettent d'expliquer les explosions qui se produisent quelquefois dans le nettoyage des tubes de cuivre qui ont servi à la conduite du gaz.

§ 84. Les métaux alcalins chauffés dans l'acétylène peuvent en expulser l'hydrogène, dont ils prennent la place, soit en partie, soit en totalité.

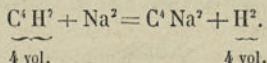
Chauffe-t-on, dans 1 volume d'acétylène, 1 équivalent de sodium, le métal se gonfle et se recouvre d'une couche blanchâtre. La moitié du volume gazeux disparaît très-sensiblement, et l'on obtient le composé



La réaction s'explique au moyen de l'équation



Si l'on double la proportion du métal alcalin pour le même volume de gaz, les 2 molécules de ce dernier expulsent les 2 molécules d'hydrogène auxquelles elles se substituent, et l'on obtient de l'acétylène disodé sans que le volume ait changé très-sensiblement. En effet on a



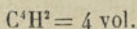
L'eau attaque ces deux composés avec violence en donnant naissance à de la soude avec reproduction d'acétylène.

Le potassium se comporte à la manière du sodium, mais son action est beaucoup plus énergique.

Nous n'insisterons pas davantage sur les propriétés de ce gaz

que nous retrouverons en grande partie dans son homologue supérieur, l'allylène.

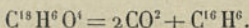
La composition de l'acétylène est représentée par la formule



PHÉNYL ACÉTYLÈNE. (Éq. = 102.)

§ 85. Nous placerons ici l'étude de cet hydrocarbure, bien qu'il appartienne par sa composition à la dixième famille, en raison des analogies si considérables qu'il présente avec l'acétylène, dont il retrace les traits les plus saillants.

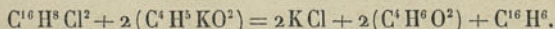
On en doit la découverte à M. Glazer, qui l'obtint dans la distillation de l'acide phényl propiolique. En effet on a



M. Friedel l'a préparé postérieurement en faisant réagir la potasse alcoolique sur le dichlorure



qui prend naissance dans l'action réciproque du perchlorure de phosphore et du méthylbenzoyle. On a en effet



C'est un liquide incolore très-fluide, doué d'une odeur agréable. Il bout entre 139 et 140 degrés.

Le brome donne avec cet hydrocarbure un produit d'addition dont l'odeur est très-irritante.

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement et donne naissance à des dérivés nitrés.

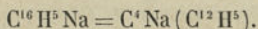
La propriété la plus remarquable du phényl acétylène et par laquelle il se rapproche de l'acétylène, c'est de produire, dans les dissolutions ammoniacales de chlorure de cuivre et d'azotate d'argent, des précipités jaune et blanc, analogues à ceux que nous avons décrits en traitant de cet hydrocarbure.

En se fondant sur cette propriété, M. Friedel admet, à juste titre, que cet hydrocarbure dérive de l'acétylène par la substi-

tution de $C^{12}H^5$ à H; que, dès lors, toutes les fois qu'on soumettra une acétone quelconque à l'action successive du perchlorure de phosphore et de la potasse alcoolique, on devra produire un dérivé, par substitution, de l'acétylène présentant par suite les propriétés caractéristiques de ce corps.

Une solution de phényl acétylène dans l'éther anhydre laisse dégager de l'hydrogène lorsqu'on la met en contact avec du sodium. Il se dépose en même temps une poudre blanche qui, traitée par l'eau, donne naissance à de la soude en régénérant l'hydrocarbure parfaitement intact.

Il s'est évidemment formé dans cette circonstance du phényl acétylène sodé



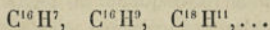
Agitée avec une solution aqueuse d'ammoniaque au contact de l'air, la combinaison cuivreuse, dont nous avons parlé précédemment, se dissout. La dissolution ne renferme plus l'hydrocarbure primitif, mais bien un nouveau composé, le *diacétényle phényl*



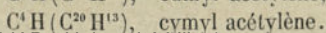
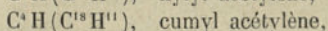
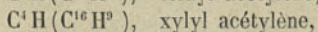
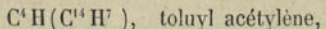
qui se sépare en longues aiguilles brillantes lorsqu'on étend d'eau la dissolution alcoolique, le cuivre étant enlevé par l'oxygène à l'état d'oxydure.

Ce nouvel hydrocarbure fond à 97 degrés. L'eau, même bouillante, n'en dissout que des traces. L'éther le dissout facilement.

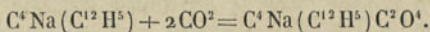
§ 86. Il est probable que, en faisant agir le perchlorure de phosphore, puis la dissolution alcoolique de potasse sur les acétones mixtes homologues du méthyl benzoylé, on aurait une succession d'hydrocarbures homologues du phényl acétylène qu'on pourrait, ainsi que lui, rapporter à l'acétylène, dans lequel 1 molécule d'hydrogène serait remplacée par les radicaux



On aurait ainsi



En traitant la combinaison sodique dont nous avons parlé tout à l'heure par l'acide carbonique sec en présence de l'éther, on obtient du phényl propionate de soude en vertu de l'équation



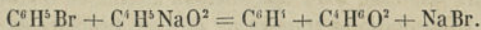
Propionate de soude.

Ce que nous venons de dire au sujet du phényl acétylène justifie, je pense, suffisamment la place que nous lui avons assignée à côté de l'acétylène, auquel il se rattache d'une manière si étroite.

ALLYLÈNE. (Éq. = 40.)

§ 87. Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur l'alcool allylique, il se dégage un gaz entrevu par MM. Cahours et Hofmann et désigné par eux sous le nom d'*allylène*. C'est à MM. Sawitsch, Oppenheim et Berthelot que l'on doit la connaissance des principales propriétés de ce gaz, qui est l'homologue supérieur de l'acétylène.

D'après M. Sawitsch, le procédé qui convient le mieux pour la préparation de l'allylène consiste à traiter le propylène bromé par l'éthylate de soude. En effet, on a



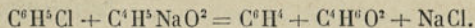
Propylène bromé.

Allylène.

L'allylène se produit également, suivant M. Friedel, en faisant agir le réactif précédent sur le composé



que l'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone, lequel est identique avec le propylène chloré. On a



Le dichlorure de dichloracétène, ainsi que les dichlorure et tétrachlorure du glycide fournissent également de l'allylène.

§ 88. L'allylène est un gaz incolore, dont l'odeur désagréable rappelle celle de l'acétylène. Il brûle avec une flamme éclairante et très-fumeuse, moyennement soluble dans l'eau pure; il se dis-

sout en forte proportion dans l'alcool. Il forme, dans la dissolution ammoniacale de sous-chlorure de cuivre et d'azotate d'oxydure, des précipités qui se décomposent par la chaleur, sans détoner, tandis qu'il produit, dans la dissolution d'azotate d'argent, un précipité, que la chaleur détruit avec une vive explosion, accompagnée de la production d'une flamme rougeâtre.

L'acide sulfurique concentré l'absorbe facilement, suivant M. Berthelot, à la manière de l'acétylène.

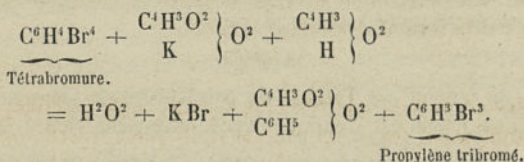
Lorsqu'on fait arriver des vapeurs de brome dans de l'allylène, ou qu'on laisse tomber du brome liquide goutte à goutte, dans ce gaz, la combinaison entre ces deux corps s'effectue tout aussitôt et l'on obtient un liquide incolore, bouillant vers 135 degrés, dont la composition est représentée par la formule



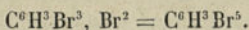
Ce produit se combine avec une nouvelle quantité de brome, sans dégagement d'acide bromhydrique, en formant un composé liquide, qui bout entre 225 et 230 degrés, en éprouvant une décomposition partielle : c'est le tétrabromure



Chauffé en vase clos, avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, ce composé se transforme en eau, bromure de potassium, éther acétique et en *propylène tribromé*, qui forme le produit principal de cette réaction



Le propylène tribromé, ainsi obtenu, est un liquide incolore, très-stable, qui bout entre 183 et 185 degrés. Mêlé au brome, il s'assimile 2 équivalents de ce corps, sous l'influence de la lumière solaire, donnant ainsi naissance au composé



L'iode se combine difficilement avec l'allylène et fournit un liquide peu coloré, bouillant entre 190 et 200 degrés, dont la composition est représentée par la formule



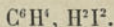
Le chlore donne, ainsi que le brome, par son contact avec l'allylène, les deux composés



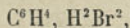
et



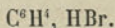
L'allylène se combine à l'acide iodhydrique, pour engendrer le composé



D'après M. Reboul, l'allylène pourrait absorber aussi 2 équivalents d'acide bromhydrique et formerait un dibromhydrate



analogue au di-iodhydrate. La potasse alcoolique enlève 1 équivalent d'acide bromhydrique à ce produit et fournit un monobromhydrate



L'allylène se combinerait également, à froid, avec l'acide chlorhydrique, mais plus lentement qu'avec l'acide bromhydrique.

§ 89. L'allylène forme avec les métaux des composés représentés par la formule générale



l'allylène est donc bien le véritable homologue de l'acétylène.

Lorsqu'on fait passer un courant d'allylène à travers une solution ammoniacale d'azotate d'argent, il se forme un précipité blanc, léger, altérable à la lumière, à la manière du chlorure d'argent, difficile à laver et dont la composition est représentée par la formule

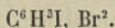


traité par les acides, ce corps, que l'on désigne sous le nom d'*argentallylène*, se décompose, en régénérant de l'allylène.

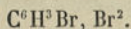
L'iode, dissous dans une solution d'iodure de potassium, attaque l'argentallylène, en engendrant une substance oléagineuse, qui passe à la distillation avec les vapeurs d'eau : c'est l'allylène iodé



qui bout vers 98 degrés. Le brome s'unit directement à ce corps et donne le composé



L'argentallylène, délayé dans l'eau et traité par le brome, donne un composé semblable au précédent

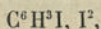


Ce dernier, qui passe à la distillation avec la vapeur d'eau, s'en sépare par la condensation, sous la forme d'une huile incolore, pesante.

La combinaison iodée



peut s'unir directement à l'iode, pour former le composé



analogue à la combinaison bromée.

Le tribromure d'allyle

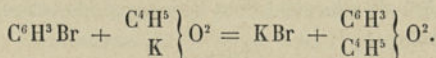


en perdant 2 HBr, donne le composé

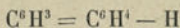


qui n'est autre que l'allylène bromé.

Ce dernier corps, en réagissant sur l'éthylate de potasse ou, plus simplement, sur une dissolution alcoolique de potasse, donne naissance à un composé fort intéressant. La réaction s'explique au moyen de l'équation suivante :

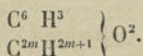


En désignant, avec M. Liebermann, le résidu

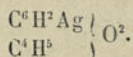


sous le nom de *propargyle*, le composé précédent devient l'*éther propargylo-éthylque*.

En remplaçant l'éthylate de potasse par le méthylate, le propylate, l'amylate, etc., on obtiendrait les différents homologues de cette intéressante substance, dont nous pouvons représenter la composition par la formule générale

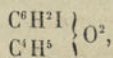


L'éther propargylique présente la curieuse propriété, que l'on retrouverait très-probablement chez ses différents homologues, de fixer de l'argent, par voie de substitution, à la manière de l'allylène, et de fournir des *éthers argentopropargyliques*. L'*éthylate argentopropargylique* a pour formule

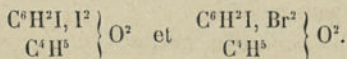


L'éther propargylique pouvant être considéré, d'après son mode même de formation, comme de l'allylène, dans lequel 1 molécule d'hydrogène serait remplacée par l'oxéthyle $C^4 H^5 O^2$, on s'explique facilement la propriété dont il jouit de former des combinaisons métalliques, en admettant toutefois que la molécule d'hydrogène remplacée par cet oxéthyle ne soit pas celle à laquelle puissent se substituer des métaux.

Traité par une dissolution d'iodure de potassium ioduré, l'éthylate argentopropargylique donne le composé

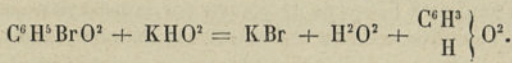


lequel, en fixant I^2 ou Br^2 , fournit à son tour les produits

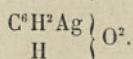
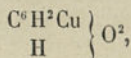


§ 90. Quant à la production de l'alcool propargylique lui-même, dont l'existence était prévue, M. Henry en a opéré la réalisation, au moyen de l'action réciproque de la potasse caustique et de

l'alcool allylique monobromé. La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

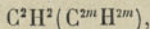


Cet alcool possède une odeur agréable, très-différente de celle de l'alcool allylique. Sa saveur est brûlante; sa densité est de 0,963 à 21 degrés. Il bout entre 114 et 115 degrés et possède les propriétés caractéristiques des alcools et des combinaisons allyléniques en général. C'est ainsi qu'avec le chlorure cuivreux et l'azotate d'argent ammoniacal il donne les composés

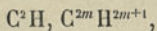


DEUXIÈME SÉRIE.

§ 91. Les hydrocarbures de cette série, qui se différencient de ceux de la première en ce qu'ils sont dépourvus de la propriété d'échanger de l'hydrogène contre des métaux, possèdent en effet une constitution très-différente. On peut les considérer comme résultant de la soudure d'une molécule d'acétylène et d'une molécule d'un hydrocarbure de la série du méthylène; par suite, leur composition peut se représenter par la formule générale



bien différente de



qui représente celle des hydrocarbures de la première série. Nous n'examinerons que deux termes de cette série, le crotonylène et le diallyle.

CROTONYLÈNE. (Éq. = 54.)

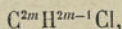
§ 92. Cet hydrocarbure, qui, par sa formule, représente l'homologue supérieur de l'allylène, appartient à une série parallèle, dont les deux premiers termes, les isomères de l'acétylène et de l'allylène, nous sont encore inconnus.

Le crotonylène ainsi que ses homologues peuvent se dériver des hydrocarbures de la famille précédente, au moyen d'une méthode générale, qui consiste à remplacer, dans les divers termes de cette famille, 1 molécule d'hydrogène par 1 molécule de chlore ou de brome et à faire agir subsidiairement sur les corps substitués de l'éthylate de soude, ou plus simplement une dissolution alcoolique de potasse.

En effet, si, dans



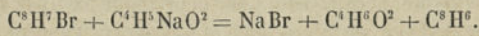
on remplace H par Cl, on a



qui, par la soustraction de HCl, donne finalement



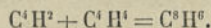
C'est par cette méthode fort simple que M. Caventou s'est procuré le crotonylène, en partant du butylène bromé. En effet



Butylène bromé.

Crotonylène.

M. Prunier, qui tout récemment a reproduit synthétiquement l'éthylacétylène à l'aide de la méthode de M. Berthelot, qui consiste à mettre en présence l'acétylène et l'éthylène à la température du rouge sombre, a constaté l'identité de cet hydrocarbure avec le crotonylène. En effet on a



En appliquant la même méthode à l'amylène et au diamylène bromé, MM. Reboul et Baiier ont obtenu, de leur côté, le valérylène et le rutilène.

§ 93. Le crotonylène est un liquide incolore, très-limpide, qui

bout vers 20 degrés. Son odeur est forte et légèrement alliagée. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Il forme avec le brome deux composés définis. Le premier, le dibromure

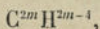


est un liquide incolore, pesant, qui bout à 150 degrés. Mis en contact avec le brome, il s'en assimile peu à peu deux autres équivalents et donne naissance à un composé, dans lequel le carbone est saturé, savoir



composé solide et cristallisable, qui est le tétrabromure.

Les hydrocarbures de ce groupe, étant, à leur tour, traités successivement par le chlore ou le brome, puis par la potasse alcoolique, perdraient HCl ou HBr et donneraient une série de termes, appartenant à la quatrième famille



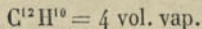
ce que l'expérience vérifie pleinement.

DIALLYLE. (Éq. = 82.)

§ 94. Ce composé, qui est à l'alcool allylique ce que l'éthyle est à l'alcool vinique, a été obtenu, pour la première fois, par MM. Berthelot et de Luca, en faisant agir le sodium sur l'iodure d'allyle. Au moment où le groupement



se trouve mis en liberté, 2 molécules se soudent en une seule, comme dans la réaction du sodium sur l'iodure d'éthyle, pour former le composé



La trichlorhydrine, ainsi que le tribromure d'allyle, fournissent également du diallyle lorsqu'on les traite par le sodium.

§ 95. A l'état de pureté c'est un liquide incolore très-mobile, dont l'odeur éthérée et pénétrante rappelle celle du raifort. Il bout à 50 degrés.

Sa densité est de 0,684 à 14 degrés.

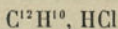
Il brûle avec une flamme blanche très-éclairante.

Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

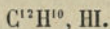
L'acide sulfurique le dissout en dégageant de la chaleur. Après le refroidissement, il se sépare un hydrocarbure différent du diallyle.

L'acide nitrique fumant forme avec le diallyle un composé nitré neutre affectant l'état liquide.

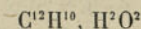
Les hydracides s'unissent à ce produit avec lequel ils forment des composés parfaitement définis. On connaît un monochlorhydrate



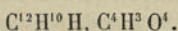
et un monoiodhydrate,



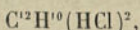
On connaît pareillement un hydrate de diallyle



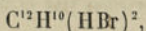
et un acétate correspondant



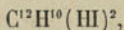
Le diallyle, étant un hydrocarbure assez éloigné de la saturation, est susceptible pour atteindre ce terme de fixer 2 molécules d'un hydracide, de vapeur aqueuse, et d'un acide monoatomique. C'est ainsi qu'on connaît un dichlorhydrate



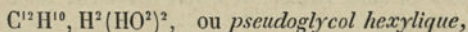
un dibromhydrate



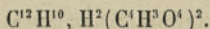
un diiodhydrate



un dihydrate



enfin un diacétate



§ 96. Le diallyle, pouvant s'assimiler 4 molécules d'un élément monoatomique pour atteindre l'état de saturation, devra nécessairement s'unir à 4 molécules de chlore, de brome ou d'iode.

Le tétrabromure s'obtient en faisant agir un léger excès de brome sur le diallyle. Il y a dégagement de chaleur, et le produit, traité par une dissolution étendue de potasse, laisse une masse blanche qui, après lavage et compression, est dissoute dans l'éther.

Le tétrabromure d'allyle séparé de sa dissolution étherée par l'évaporation est cristallin et possède une odeur qui rappelle celle du bromure d'éthylène, mais plus faible. Il fond à 37 degrés et présente le phénomène de la surfusion. Il est volatil sans décomposition. Chauffé avec du sodium, il régénère le diallyle.

Lorsqu'on fait agir les alcalis caustiques sur le tétrabromure d'allyle, en s'aidant de la chaleur, on observe deux phases bien distinctes suivant que la proportion de matière alcaline est plus ou moins considérable et l'action plus ou moins prolongée.

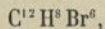
Dans la première phase, il y a élimination de 2 molécules d'acide bromhydrique et formation de *diallyle dibromé*; dans la seconde, il y a élimination de la totalité du brome à l'état d'acide bromhydrique et formation d'un hydrocarbure isomère de la benzine que M. L. Henry, à qui l'on doit ces curieuses observations, a désigné sous le nom de *dipropargyle*.

Le diallyle dibromé est un liquide incolore très-réfringent, d'une odeur toute spéciale, dont la saveur est à la fois amère et brûlante. Sa densité est de 1,656 à 18 degrés. Il bout vers 210 degrés sans éprouver d'altération. Sa densité de vapeur a été trouvée par expérience de 8,15; le calcul conduit au nombre 8,20.

Sa composition est exprimée par la formule



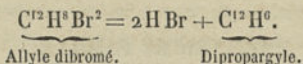
Insoluble dans l'eau, le diallyle dibromé se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il s'unit vivement au brome et donne le composé



liquide incolore, très-visqueux, qui paraît susceptible de se concréter à la longue.

Les alcalis caustiques, en agissant sur le diallyle bibromé, lui enlèvent tout son brome sous forme d'acide bromhydrique

et le transforment en dipropargyle, ainsi que l'exprime l'équation



Nous reviendrons sur ce produit à l'époque où nous nous occuperons de la benzine.

Le *tétraiodure de diallyle* s'obtient en ajoutant 6 à 7 parties d'iode en poids à une partie de diallyle. Au bout de quelques minutes, le mélange se prend en une masse cristalline qu'on débarrasse de l'excès d'iode qu'elle renferme au moyen d'un traitement par la potasse caustique. On obtient ce produit parfaitement pur en le lavant à l'eau, le comprimant et le faisant cristalliser dans l'éther.

Ce composé se présente sous la forme de cristaux bien définis, incolores, mais prenant rapidement une teinte d'un brun rougeâtre à la lumière. Son odeur rappelle celle de l'iodure d'éthylène.

Il fond à une température un peu supérieure à 100 degrés, en se décomposant en partie.

Le sodium le décompose à cette température en régénérant du diallyle.

La composition du tétraiodure de diallyle est exprimée par la formule



Une dissolution aqueuse de potasse l'attaque à peine à chaud. Bouilli avec une solution alcoolique de potasse, il se décompose avec formation d'un produit liquide dont l'odeur rappelle celle du diallyle.

La composition du diallyle est représentée par la formule



§ 97. A ce groupe d'hydrocarbures appartiendrait le menthène, qu'on obtient en faisant agir l'acide phosphorique anhydre sur le camphre de menthe, ainsi que quelques autres homologues dont j'ai constaté l'existence dans les huiles de schiste et de tourbe, mais dont il serait superflu de parler ici, les propriétés de ces corps étant à peine connues.

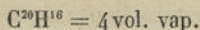
QUATRIÈME FAMILLE.

TÉRÉBÈNES.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-4}$.)

§ 98. Les principaux représentants de cette famille sont les huiles essentielles, obtenues en distillant, avec de l'eau, soit les substances molles qui découlent, spontanément ou par des incisions pratiquées à cet effet, d'un grand nombre d'arbres de la famille des conifères, soit les zestes dont la partie charnue de certains fruits se trouve enveloppée (citrons, oranges, cédrats, etc.), soit enfin certaines graines, telles que celles du poivre.

Ces hydrocarbures sont tous représentés par la formule



On ne saurait admettre que ces diverses substances, d'origines si diverses, n'en forment qu'une seule, mélangée de très-petites quantités de substances étrangères, qui en modifieraient les propriétés; car, en mettant de côté l'odeur de ces produits, qui est très-différente, la densité, le point d'ébullition, la chaleur spécifique, le pouvoir rotatoire présentent des différences très-sensibles.

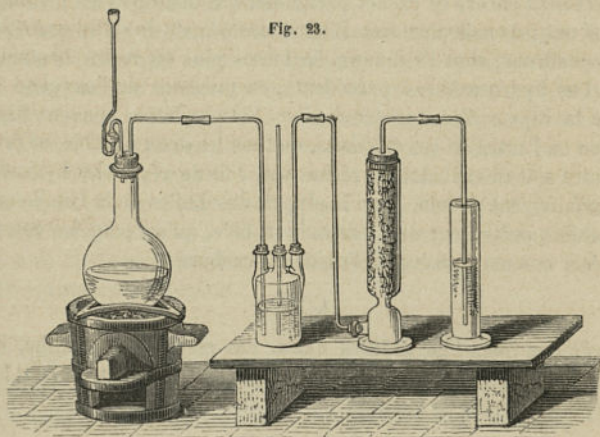
Néanmoins ces différences, assez faibles, ne sauraient établir entre ces produits des distinctions bien nettes. L'action de l'acide chlorhydrique, qui s'unit avec eux directement, comme avec les autres hydrocarbures, permet, au contraire, de les classer en trois catégories bien distinctes :



En général, ces hydrocarbures forment, avec l'acide chlorhydrique, deux combinaisons, l'une liquide, l'autre solide, qu'on

peut obtenir en faisant passer un courant de gaz acide desséché dans l'hydrocarbure qu'on a soin de refroidir (*fig. 23*). Ces composés, distillés avec des bases puissantes, telles que la potasse, la baryte, la chaux, se détruisent en produisant des chlorures alcalins, tandis qu'il passe à la distillation une huile formée de carbone et d'hydrogène, présentant exactement la composition de l'huile primitive, mais constituée moléculairement d'une manière différente. Ainsi l'huile de térébenthine, telle qu'on l'ex-

Fig. 23.



trait de la matière molle qui exsude des pins par la distillation avec de l'eau, jouit de la propriété de dévier le plan de polarisation vers la droite; tandis que les huiles qu'on retire de la distillation du camphre artificiel liquide ou cristallisé sur la chaux vive sont entièrement dépourvues de cette propriété. Les huiles hydrocarbonées, séparées de l'acide chlorhydrique, auquel elles étaient unies, peuvent se combiner de nouveau avec ce gaz; les chlorhydrates qui en résultent fournissent, lorsqu'on les distille ensuite sur de la chaux, des produits doués de la même composition, mais dont l'arrangement moléculaire est encore différent.

L'essence de térébenthine nous offre donc un exemple d'isomérisie des plus remarquables. Ses congénères, essence de ci-

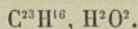
trons, de cubèbes, etc., jouissent de propriétés analogues à celles que nous venons de décrire. On comprend dès lors que le nombre des carbures isomères de l'essence de térébenthine est en quelque sorte illimité.

§ 99. En général, les carbures d'hydrogène produits artificiellement (naphthalène, benzène, naphène, cumène, etc.) possèdent une stabilité beaucoup plus considérable que ceux qui ont été produits au sein de la végétation, comme si ces derniers conservaient encore ce cachet particulier qui distingue les matières qui ont pris naissance sous l'influence de la vie de celles que nous engendrons, sous l'influence de forces plus ou moins brutales.

Les hydrocarbures précédents, en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, peuvent fixer l'un ou l'autre de ces éléments, ou tous les deux à la fois, et produire soit des substances résineuses, soit de véritables hydrates parfaitement définis. Ainsi la plupart des huiles de la famille des Labiées présentent une composition telle, qu'on peut les considérer comme formées de l'union du carbure



avec des quantités définies d'eau. Les essences d'absinthe, de cajeput, etc., offrent une même composition telle, qu'on peut les représenter par la formule



Ces composés, qu'on a cru pouvoir assimiler jusqu'à un certain point aux alcools normaux, mais qui, sous beaucoup de rapports, en diffèrent d'une manière essentielle et se rapprochent au contraire des *pseudo-alcools*, se détruisent lorsqu'on les distille sur l'acide phosphorique anhydre, en abandonnant à ce dernier la molécule d'eau qu'ils renferment, tandis que le carbure $C^{20}H^{16}$ devient libre.

La formation des résines est elle-même liée, très-probablement, d'une manière simple à l'existence de ces carbures d'hydrogène, qui les accompagnent toujours en proportions plus ou moins fortes.

Tant que la quantité d'oxygène qui s'est implantée dans la sub-

stance primitive est proportionnelle à la quantité d'hydrogène enlevée, la résine est parfaitement neutre; c'est ce qu'on observe dans les produits désignés sous le nom de *sous-résines*. S'il y a fixation d'un excès d'oxygène, la résine qui prend naissance jouit, au contraire, de propriétés acides.

Quel que soit le mode de dérivation qu'on admette relativement à la génération de ces différents produits, il n'en demeure pas moins à peu près constant que le carbure d'hydrogène est le point de départ de leur formation.

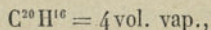
En voyant les carbures d'hydrogène naturels fournir, par la fixation d'un certain nombre d'équivalents d'oxygène ou d'eau, des composés qui présentent la plus exacte ressemblance, soit avec certaines huiles volatiles oxygénées naturelles, soit avec les résines, il paraît, en effet, assez rationnel de penser que les carbures d'hydrogène sont les premiers produits élaborés par le végétal, et que les composés oxygénés de nature semblable qui les accompagnent sont le résultat d'une action secondaire, opérée sous l'influence des éléments de l'atmosphère.

Le carbure d'hydrogène

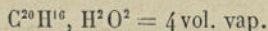


peut donc être considéré comme le centre d'une foule de composés qui en dérivent, soit en se constituant moléculairement d'une manière différente, soit en s'oxygénant ou fixant les éléments de l'eau.

Ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, le *bornéène*



placé dans des circonstances convenables, fixe 1 molécule d'eau et produit le *bornéol*



Celui-ci, distillé sur des substances déshydratantes, peut restituer l'eau qu'il s'était assimilée pour laisser dégager le bornéène intact.

Ce même bornéol, soumis à des influences oxydantes, perd de l'hydrogène, qui se brûle sans remplacement, et donne naissance au camphre des Laurinées. J'ai tout lieu de croire que dans ce

cas l'action se porte sur le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$ qui, perdant H^2 , devient alors $C^{24}H^{14}$ (camphogène, cymène). Ce dernier, restant uni à la molécule d'eau formée, constituerait le camphre ordinaire; et, ce qui prouve évidemment qu'il doit en être ainsi, c'est que ce dernier, à son tour, traité par l'acide phosphorique anhydre, lui cède la molécule d'eau qu'avait fixée le bornéène, en laissant dégager le carbure $C^{20}H^{14}$.

Le camphre



ne saurait donc être considéré comme un oxyde du radical

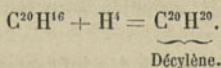
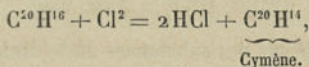


et, en effet, on n'a pu jusqu'à présent produire cette combinaison par oxydation directe; tout porte à croire, au contraire, que c'est un carbure d'hydrogène hydraté.

De même que les hydrocarbures non saturés, ces produits jouissent de la propriété de s'unir aux hydracides, et c'est même sur eux qu'elle fut constatée pour la première fois. L'odeur camphrée que présentent ces combinaisons leur a fait donner le nom de *camphres artificiels*, pour rappeler ce point de ressemblance avec le camphre naturel à une époque où leur composition n'était pas connue.

§ 400. L'action de la chaleur et des acides, suivant qu'elle est conduite avec plus ou moins de précautions, apporte des modifications plus ou moins profondes dans ces différents produits.

On peut, en fixant sur eux de l'hydrogène ou en leur en enlevant, repasser de ces hydrocarbures naturels à des hydrocarbures artificiels, appartenant à d'autres séries qui les précèdent ou qui les suivent



Ces hydrocarbures, traités par l'acide sulfurique concentré, donnent naissance à des polymères plus ou moins condensés,

peu volatils, amorphes et généralement d'apparence résineuse. Soumis à la température du rouge sombre, ils se dédoublent et donnent naissance à des produits moins condensés. Ces carbures polymères s'oxydent lentement, en se transformant en produits résineux.

Les hydrocarbures de cette famille tirent un intérêt tout particulier de la relation signalée par M. Berthelot, entre leur composition et celle du caoutchouc et de la gutta-percha, qu'on peut considérer comme formés en grande partie d'hydrocarbures se rapportant au type



avec un état de condensation qui nous est inconnu.

Nous ne pousserons pas plus loin ces considérations générales ; nous nous bornerons à étudier avec quelque soin l'essence de térébenthine, qu'on peut considérer comme le type de ces produits, ce que nous dirons de cette dernière pouvant s'appliquer, à de faibles modifications près, aux différents représentants de cette famille.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. — TÉRÉBENTHÈNE.

§ 101. L'essence de térébenthine du commerce la plus limpide et la plus complètement débarrassée de l'eau qui l'accompagne obstinément n'est pas un produit unique. Suivant qu'elle tire son origine de telle ou telle espèce, elle renferme un carbure distinct et défini.

La térébenthine extraite du *Pinus maritima* fournit, lorsqu'on la distille avec de l'eau, une huile que l'on doit considérer comme un mélange, dont la masse principale consiste en un produit désigné sous le nom de *térébenthène*.

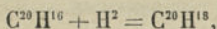
L'essence extraite du *Pinus australis* est caractérisée par l'existence d'un hydrocarbure de même composition que le précédent, auquel M. Berthelot a donné le nom d'*australène*. Des essences d'autres provenances renfermeraient très-probablement quelque autre hydrocarbure isomère : nous ne nous occuperons ici que du térébenthène.

Pour obtenir cet hydrocarbure à l'état de pureté parfaite, M. Berthelot procède de la manière suivante. Il ajoute à la térébenthine brute un mélange de carbonate de soude et de chaux, et soumet le mélange à la distillation dans le vide, à la température du bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien dans le récipient. On obtient ainsi *le térébenthène*, qu'on débarrasse de l'eau qui l'accompagne.

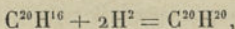
C'est un liquide incolore, doué d'une odeur forte. Il bout à 159 degrés. Sa densité est de 0,864 à 16 degrés. Soumis, pendant quelques heures, à l'action de la chaleur dans des tubes scellés à la lampe, le térébenthène se change en deux nouveaux hydrocarbures :

L'un isomère, l'isotérébenthène..... $C^{20}H^{16}$;
L'autre polymère, le métatérébenthène.. $C^{10}H^{32}$.

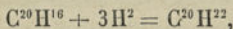
L'hydrogène naissant exerce une action remarquable sur le térébenthène. En faisant intervenir des proportions plus ou moins considérables de cet élément, on finit par revenir aux hydrocarbures de la première famille, en repassant par les intermédiaires : ainsi l'on a d'abord



l'hydrure de camphène, composé plus stable que le précédent, qui bout vers 165 degrés ; puis ensuite



l'hydrure de terpilène, composé très-stable, bouillant à 170 degrés ; et finalement



l'hydrure de décyle, qui appartient à la série des hydrocarbures saturés.

La transformation du térébenthène en ces différents produits, réalisée par M. Berthelot, s'effectue par l'action de l'acide iodhydrique, employé en proportions croissantes, à une température d'environ 280 degrés. Inversement, de l'hydrure de décyle on peut revenir au térébenthène, en repassant par le décylène et le carbure $C^{20}H^{18}$.

A la température ordinaire, l'oxygène convertit, à la longue, le térébenthène en une résine solide; l'action est favorisée par l'intervention de la lumière.

Les oxydes facilitent également cette oxydation.

Les composés qui cèdent facilement de l'oxygène, tels que les acides azotique et chromique, agissent énergiquement sur le térébenthène. Celui-ci s'enflamme, en effet, lorsqu'on le projette par petites portions dans un mélange d'acides azotique et sulfurique au maximum de concentration.

Les acides azotique et chromique, suffisamment dilués, transforment le térébenthène en deux acides d'atomicités différentes, savoir :

L'acide toluïque. $C^{16}H^8O^4$, monobasique ;

L'acide téréphtalique. . . $C^{16}H^6O^8$, bibasique.

Le gaz chlorhydrique forme avec le térébenthène :

1° Un monochlorhydrate liquide. . . $C^{20}H^{16}$, HCl ;

2° Un monochlorhydrate cristallisé. $C^{20}H^{16}$, HCl ;

3° Un dichlorhydrate cristallisé. . . $C^{20}H^{16}$, 2 HCl.

Décomposés par les alcalis, baryte ou chaux, à une température de 200 à 250 degrés, les monochlorhydrates liquides ou solides se scindent en acide chlorhydrique et en hydrocarbures liquides, ainsi que nous l'avons dit plus haut, § 98. Si, au lieu de chauffer le monochlorhydrate cristallisé avec une base puissante, à 200 ou 220 degrés, on le maintient à cette température, au contact d'un sel alcalin à acide faible, tel que du stéarate de potasse ou plus simplement du savon ordinaire, ce composé se dédouble en acide chlorhydrique et en un hydrocarbure cristallisé, isomère du térébenthène, auquel M. Berthelot a donné le nom de *térécamphène*.

L'*australène*, extrait de la térébenthine brute fournie par le *Pinus australis* et qui est isomère du térébenthène, fournit, avec l'acide chlorhydrique, des composés semblables aux précédents.

Le monochlorhydrate d'*australène* cristallisé, étant soumis au traitement précédent, se dédouble pareillement en acide chlor-

hydrique et en hydrocarbure isomère cristallisé, l'*austracamphène*.

Ce dernier présente toutes les propriétés du térécamphène, dont il diffère toutefois par son action sur la lumière polarisée. En effet, il est dextrogyre, tandis que le térécamphène est lévogyre.

Le térécamphène absorbe l'acide chlorhydrique et se transforme entièrement en un chlorhydrate, isomère de celui qui lui a donné naissance, mais non identique.

Ce nouveau chlorhydrate, chauffé à 200 degrés, avec du savon, reproduit le térécamphène, doué de toutes les propriétés qui le caractérisent.

Lorsqu'on remplace, dans l'opération précédente, le savon ou la stéarate de potasse par le sel alcalin d'un acide plus énergique que l'acide gras, l'acide benzoïque, par exemple, on obtient encore un hydrocarbure cristallisé, le *camphène*, entièrement semblable au térécamphène, dont il possède la composition et le groupement mécanique, mais dont il diffère en ce qu'il est complètement dépourvu du pouvoir rotatoire.

Quant au bichlorhydrate cristallisé, lorsqu'on le chauffe, avec beaucoup de précaution, avec un métal alcalin, il fournit un hydrocarbure liquide, d'une odeur citronnée, bouillant vers 160 degrés, privé, comme le précédent, du pouvoir rotatoire, auquel M. Berthelot a donné le nom de *terpilène*.

L'acide bromhydrique se comporte, avec le térébenthène et l'australène, de la même manière que l'acide chlorhydrique. Les monobromhydrates cristallisés, chauffés à 200 degrés, soit avec le stéarate de potasse, soit avec le savon sec, donnent, ainsi qu'on devait s'y attendre, le premier le térécamphène et le second l'austracamphène.

D'après MM. Lauth et Oppenheim, on obtiendrait plus commodément le térécamphène en chauffant, avec l'aniline, le monochlorhydrate de térébenthène cristallisé.

§ 102. Aux faits que je viens de rapporter, j'ajouterai le résumé succinct des observations intéressantes de M. Riban sur l'essence de térébenthine.

Si l'on abandonne un mélange de 20 parties de cette essence

et de 1 partie d'acide sulfurique à lui-même pendant vingt-quatre heures, et qu'au bout de ce temps on distille la couche huileuse surnageante jusqu'à ce que le thermomètre marque 250 à 260 degrés, puis qu'on agite avec une solution de carbonate de soude le produit de la distillation, on constate que l'essence a éprouvé une modification profonde. En répétant ce traitement 4 ou 5 fois, on obtient finalement un liquide qui, soumis à des fractionnements assez pénibles, se sépare en plusieurs produits distincts, savoir :

1° Du *térébène*, isomère de l'essence, bouillant entre 155 et 156 degrés ;

2° Du *cymène*, bouillant entre 174 et 176 degrés ;

3° Une matière solide qui paraît identique au camphre ;

4° Un polymère de l'essence, le *colophène*, bouillant entre 318 et 320 degrés ;

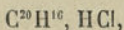
5° Des produits d'une condensation supérieure, et presque solides.

Le *térébène*, le seul produit dont nous nous occuperons, est un liquide incolore très-mobile, dont l'odeur assez faible est difficile à définir. Il ne se solidifie pas à -27 degrés. Son pouvoir rotatoire est nul.

Moins oxydable que son isomère le *térébenthène*, il résiste bien mieux à l'action de la chaleur. Il supporte, en effet, pendant quatre heures, une température de 300 degrés, sans éprouver d'altération appréciable, alors que l'essence bien pure se transforme à la même température et dans un temps moitié moindre en un isomère, l'*isotérébenthène* et en plusieurs polymères.

Un mélange d'alcool et d'acide nitrique ne le transforme pas non plus, comme l'essence pure, en un hydrate cristallisé.

Le *térébène* absorbe à froid le gaz chlorhydrique sec et donne un chlorhydrate cristallisé



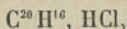
qui jouit de propriétés bien différentes de ses isomères.

Celui-ci se présente en cristaux pennés dont l'odeur camphrée est analogue à celle des chlorhydrates de camphène et de *térébenthène*.

Il se dissocie progressivement et lentement à froid en acide chlorhydrique et en camphène cristallisé, et très-rapidement en ces mêmes éléments par le contact de l'eau froide. Il suffit, en effet, de laver les cristaux de ce corps, placés sur un filtre, avec de l'eau froide pour voir l'acide chlorhydrique passer dans les eaux de lavage, sans que la matière qui reste sur le filtre change d'aspect. Les lavages étant suffisamment prolongés, tout l'acide est éliminé, laissant un isomère parfaitement cristallisé, le β -camphène, isomère du camphène de M. Berthelot.

L'eau bouillante détermine plus rapidement l'élimination totale de l'acide; mais cette fois il se sépare une substance liquide bien différente du camphène.

Les nombreux travaux exécutés sur l'essence de térébenthinè démontrent donc l'existence de plusieurs isomères représentés par la formule



qui se distinguent nettement les uns des autres, ainsi qu'il ressort du résumé suivant.

Le chlorhydrate de térébenthène est indécomposable par l'eau froide et ne fournit que des traces d'acide chlorhydrique quand on le traite par l'eau à 100 degrés.

Les chlorhydrates de camphènes sont décomposés très-lentement par l'eau froide et rapidement par l'eau, avec régénération de camphènes cristallisés.

Les éthers chlorhydriques des bornéols, identiques aux précédents par la composition, éprouvent une décomposition analogue avec moins d'intensité.

Enfin les chlorhydrates de térébène, qui se dissocient déjà à la température ordinaire, se décomposent plus rapidement que leurs isomères par l'eau froide et donnent par l'eau à 100 degrés un hydrocarbure liquide, contrairement à ce qu'on observe pour les combinaisons chlorhydriques des camphènes et des bornéols.

Je ne pousserai pas plus loin l'étude des hydrocarbures représentés par la formule



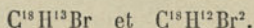
CARPÈNE. (Éq. = 122.)

§ 103. Je terminerai l'examen des corps de cette famille par la description très-sommaire d'un produit signalé par M. Oudemans dans la distillation du *podocarpate de chaux* desséché, lequel serait l'homologue immédiatement inférieur des composés précédents, dont, par suite, la composition serait représentée par la formule



Ce composé, désigné par M. Oudemans sous le nom de *carpène*, est un liquide incolore très-mobile, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Son odeur participe de celle de l'essence de térébenthine et de celle du styrol. Il absorbe rapidement l'oxygène de l'air à la manière des terpènes et se transforme en un corps amorphe et résineux. Il bout entre 155 et 157 degrés.

Traité par le brome, il donne naissance à deux dérivés représentés par les formules

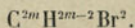


Si l'on considère, d'une part, avec M. Oppenheim les terpènes (essences de térébenthine, de citron, etc.), comme des bihydrures de cymène; si, d'une autre part, on considère les analogies qui existent entre le carpène et ces mêmes terpènes, on se trouve conduit à le regarder comme un bihydrure de cumène.

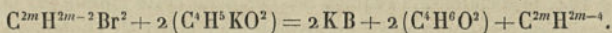
M. Oudemans n'ayant pas déterminé la densité de vapeur de cet hydrocarbure, dont le point d'ébullition se confond presque avec celui des terpènes et dont les propriétés sont si voisines, il est permis de conserver des doutes sur la véritable formule du carpène.

§ 104. On pourrait engendrer toute une série d'hydrocarbures appartenant à cette famille à l'aide d'une méthode générale, qui consisterait à faire agir à une température de 120 à 150 degrés de l'éthylate de potasse, ou une dissolution alcoolique de potasse

sur les produits de la forme



On aurait, en effet,



C'est en faisant usage de cette méthode que MM. Reboul et Truchot se sont procurés le valylène

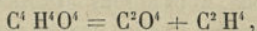


CINQUIÈME FAMILLE.

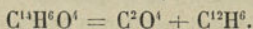
HYDROCARBURES AROMATIQUES.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}$.)

§ 105. On connaît une série d'hydrocarbures des plus intéressants qui se rattachent aux acides aromatiques par des liens semblables à ceux que nous avons signalés entre le gaz des marais et ses divers homologues et les acides gras. En effet, de même que



de même on a



Les six hydrocarbures connus de cette famille constituent une série homologue représentée par les formules suivantes :

Benzène.....	$C^{12}H^6 = 4$ vol. vap.
Toluène.....	$C^{14}H^8 =$ »
Xylène.....	$C^{16}H^{10} =$ »
Cumène.....	$C^{18}H^{12} =$ »
Cymène.....	$C^{20}H^{14} =$ »
Laurène.....	$C^{22}H^{16} =$ »

De même que la distillation des graisses et des diverses substances organiques qui renferment le carbone et l'hydrogène dans les rapports d'équivalents à équivalents fournit les différents termes de la série dont le gaz oléfiant occupe la tête, la distillation des substances qui renferment un grand excès de charbon par rapport à l'hydrogène engendre la benzine et ses divers homologues. Les résines, la houille et d'autres substances analogues fournissent, en effet, ces produits en assez forte proportion lorsqu'on les soumet en vase clos à l'action d'une température rouge.

Ces carbures sont remarquables par leur stabilité, leur plasticité, la variété de leurs réactions et le nombre de leurs dérivés. Aussi ces composés sont-ils de tous les hydrocarbures ceux qui ont été le mieux étudiés.

D'après M. Fritzsche, ces hydrocarbures s'unissent à l'acide picrique avec lequel ils forment de belles combinaisons cristallisées, dans lesquelles elles paraissent jouer un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation dans les sels.

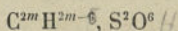
Le chlore et le brome, dans leur contact avec ces hydrocarbures, donnent tantôt naissance à des produits d'addition, tantôt naissance à des produits de substitution.

Les produits de substitution formés par ces corps sont différents, suivant qu'on fait agir ces derniers sur le liquide froid ou sur sa vapeur chaude. Nous aurons l'occasion de constater plus d'une fois ces différences d'action lorsque nous nous occuperons des homologues supérieurs de la benzène.

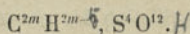
L'acide azotique fumant les attaque énergiquement. Une partie de l'hydrogène est brûlée, tandis que le résidu de l'acide azotique, c'est-à-dire la vapeur nitreuse AzO^4 , prend la place de l'hydrogène éliminé.

L'acide sulfurique de Nordhausen ou l'acide au maximum de concentration forme, avec ces hydrocarbures, deux séries de composés (analogues à l'acide éthyl-sulfureux) qu'on désigne sous le nom d'*acides sulfonés*.

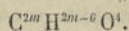
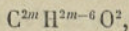
La composition de ces produits est représentée par les formules



et



Ces composés se dédoublent au contact de la potasse, sous l'influence de la chaleur, en produits qui ne diffèrent de l'hydrocarbure générateur que par l'addition de O^2 ou de O^4 , dont la composition est par suite exprimée par les formules

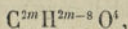


Sous l'influence d'agents oxydants tels que l'acide azotique

étendu, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'acide chromique, le permanganate de potasse, ces hydrocarbures se changent en acides aromatiques, mono, bi et tribasiques. Exemple :

Le cymène donne... Acide toluïque monoatomique,
 Le xylène donne... Acide phtalique diatomique,
 Le mésitylène donne. Acide trimésique triatomique.

Enfin ces hydrocarbures, en perdant H^2 et gagnant O^4 , engendrent des composés fort intéressants, représentés par la formule générale

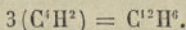


qu'on désigne sous le nom de *quinones*.

Le benzène étant le plus important des hydrocarbures de ce groupe, nous allons en faire une étude complète, ce qui nous permettra de conclure les propriétés de ses homologues.

BENZINE OU BENZÈNE. (Éq. = 78.)

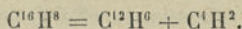
§ 106. Cet hydrocarbure, auquel se rattachent tous les corps de cette famille et qu'on peut en considérer comme le pivot, se relie, d'après M. Berthelot, au premier terme de la troisième série, l'acétylène, par une condensation directe. En effet, on a



On peut, d'après le même chimiste, le dériver du styrolène par un dédoublement des plus simples. Ce composé,

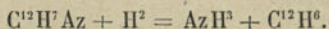
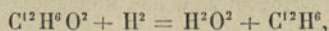


qu'on peut considérer comme de l'acétylène tétracondensé, se scinderait, sous l'influence d'une température élevée, en benzine et acétylène, d'après l'équation



Suivant le même chimiste, on pourrait faire dériver la benzine, soit du phénol, soit de l'aniline par l'action de l'hydrogène naissant. Il y aurait formation d'eau dans le premier cas, et produc-

tion d'ammoniaque dans le second, ainsi que l'expriment les deux équations suivantes :

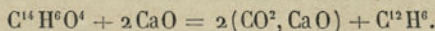


§ 107. Découverte en 1825 par Faraday dans les produits de la distillation des huiles grasses, et désignée par lui sous le nom de *bicarbure d'hydrogène*, la benzine fut obtenue plus tard par Mitscherlich en distillant l'acide benzoïque en présence d'un excès de chaux : c'est de là qu'elle tire son nom.

Cet hydrocarbure se produit dans une foule de réactions qu'il serait trop long d'énumérer ici.

La décomposition de l'acide benzoïque en présence d'un excès de chaux ou de baryte fournit le moyen le plus simple, sinon le plus économique et le plus commode, d'obtenir de la benzine parfaitement pure.

Sa production, dans cette circonstance, s'explique au moyen de l'équation



A cet effet, on introduit un mélange intime de 1 partie d'acide benzoïque et de 3 parties de chaux éteinte dans une cornue de verre qu'on chauffe au rouge sombre ; il se dégage bientôt des vapeurs incolores qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. On agite le produit de la distillation avec un peu de potasse, afin d'enlever une petite quantité d'acide benzoïque qui pourrait se trouver entraîné. On dessèche ensuite le produit sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie au bain-marie.

Lorsqu'on soumet à la distillation le goudron que fournit la houille dans la préparation du gaz de l'éclairage, il ne se forme pas moins de quarante à quarante-cinq substances distinctes, acides basiques et neutres, qui viennent se condenser dans le récipient, qu'il faut avoir soin de refroidir convenablement. Au nombre de ces produits figurent la benzine et ses divers homologues.

La proportion de ces hydrocarbures varie avec la nature du charbon employé pour la préparation du gaz. Les charbons an-

glais, et particulièrement le *boghead* et le *cannel-coal*, sont les plus avantageux. La proportion de goudron fournie par la distillation de la houille varie entre 3 et 7 pour 100.

Avant de procéder à la distillation du goudron, on commence par le priver de son eau au moyen d'une chauffe de quelques heures, en ayant soin de recueillir les produits qui se sont condensés dans cette opération et qu'on réunit aux huiles légères. La distillation du goudron desséché fournit un premier produit très-fluide qui constitue ce qu'on appelle l'*huile* ou *essence légère* de houille. Aux huiles légères succèdent les huiles lourdes qui passent entre 200 et 250 degrés. Il reste alors dans la cornue une matière analogue aux résines, qu'on désigne sous le nom de *brai*, laquelle est utilisée pour la fabrication de briquettes connues sous le nom de *charbon de Paris*. Ce brai représente environ 65 pour 100 du poids du goudron.

Si l'on poussait la température jusqu'au rouge, le brai se décomposerait à son tour en fournissant des hydrocarbures solides à point d'ébullition très-élevé, dont nous aurons à parler prochainement, en laissant un coke très-dur pour résidu.

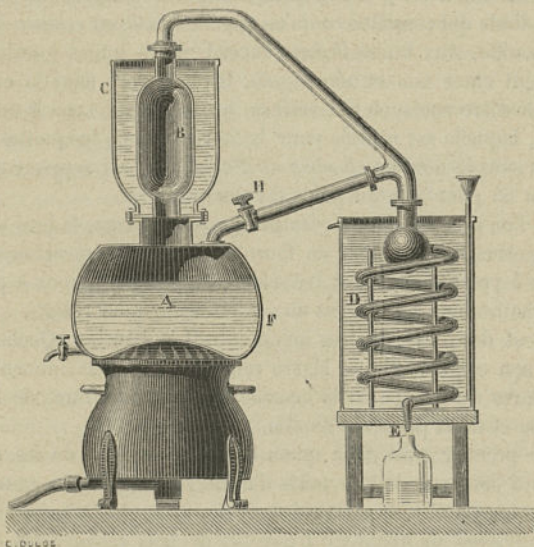
C'est des huiles légères qu'on extrait la benzine. Quelle que soit son origine, l'huile légère renferme, indépendamment des carbures du groupe de la benzine, des hydrocarbures de la seconde et de la première famille.

Le premier traitement qu'on leur fait subir est de les mêler avec 5 pour 100 de leur poids d'acide sulfurique. On agite fréquemment le liquide enfermé dans des vases de bois doublés de plomb, avec un agitateur à palettes de bois recouvertes de ce métal. Il ne faut pas opérer sur plus de 300 à 400 kilogrammes à la fois. Après une agitation d'au moins une heure, on abandonne le mélange à lui-même, puis on soutire l'acide au moyen d'un robinet de vidange, après un repos de vingt-quatre heures. On sépare ainsi les alcaïdes, et des hydrocarbures qui se dissolvent dans l'acide. Si ce traitement était insuffisant, on le recommencerait. On lave ensuite à l'eau, puis avec une liqueur alcaline, afin d'entraîner les phénols et les acides qui peuvent se trouver mélangés aux huiles. Après ces deux traitements successifs, on soumet le liquide restant à la distillation.

Les huiles ainsi purifiées par l'action successive de l'acide sulfurique et de la soude, rectifiées seules ou sur de la chaux, donnent un produit connu sous le nom de *benzine commerciale*.

Pour obtenir de la benzine pure, il est nécessaire de procéder à une nouvelle rectification. On peut, à cet effet, se servir d'un appareil fort simple imaginé par M. Mansfield.

Fig. 24.



Celui-ci (*fig. 24*) se compose d'une chaudière A surmontée d'un vase C rempli d'eau froide. La chaudière étant chargée d'huile légère, on chauffe, et bientôt cette dernière entre en ébullition. Les premières vapeurs, rencontrant les parois froides du vase B, se condensent et retombent dans la chaudière en échauffant de plus en plus l'eau du vase C, par suite de la chaleur qu'elle lui abandonne en se condensant. Cette eau s'échauffant progressivement atteint bientôt une température supérieure à celle de l'ébullition de la benzine.

Les vapeurs de cette dernière cessent alors de se condenser au contact des parois du vase B; elles le traversent et viennent se rendre dans le serpentín D, refroidi par un courant continu d'eau froide, et s'y condensent en un liquide qui s'écoule au fur et à mesure dans le flacon E.

La température de l'huile restée dans la chaudière allant en augmentant à mesure que la distillation fait des progrès, la température de l'eau contenue dans le vase C augmentera pareillement, et bientôt elle entrera en ébullition. Toutes les huiles dont le point d'ébullition est inférieur à 100 degrés demeureront à l'état de vapeur et viendront se condenser dans le serpentín, tandis que les autres, ne pouvant exister sous cette forme, se condenseront et retomberont dans la chaudière.

Ce procédé permet de débarrasser la benzine de la majeure partie des hydrocarbures qui l'accompagnent. Pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite, on procède à une nouvelle rectification en mettant à part tout ce qui distille entre 82 et 86 degrés. Cette dernière portion, refroidie à l'aide d'un mélange de glace et de sel, fournit une abondante cristallisation de benzine, qu'on sépare de la matière huileuse qui l'accompagne par la décantation et la compression entre des papiers absorbants refroidis.

§ 108. A l'état de pureté, la benzine est un liquide très-mobile, limpide et incolore, et doué d'une odeur agréable.

Sa densité est d'environ 0,86 à 15 degrés.

Soumise à l'action du froid, elle se prend en lames groupées sous forme de feuilles de fougère, qui fondent vers 4 à 5 degrés.

Elle bout à 85 degrés (Faraday), 86 degrés (Mitscherlich), entre 80 et 81 degrés Mansfield et Hermann Kopp.

Très-peu soluble dans l'eau, quoique susceptible cependant de lui communiquer son odeur, la benzine se dissout facilement dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther, l'acétone et beaucoup d'autres liquides analogues.

Elle dissout l'iode, le soufre et le phosphore, surtout à chaud.

Elle dissout abondamment le camphre, la cire, le caoutchouc et la gutta-percha.

Elle est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse, ce qui tient à l'excès de carbone qu'elle renferme.

Une température inférieure à 400 degrés ne lui fait éprouver aucune altération. Au rouge, elle donne naissance à des produits nombreux. Sa vapeur, mêlée d'éthylène, donne aux mêmes températures des produits différents (styrol, naphtaline, acé-naphtène, anthracène, etc.).

Action du chlore et du brome sur la benzine.

§ 109. Le chlore, mis en présence de la benzine, donne naissance à des dérivés nombreux. Les recherches de M. Jungfleisch ont fait connaître la série régulière suivante de dérivés par substitution :

	Formules.	Température d'ébullition.	Points de fusion.
		°	
		Diff.	
Benzine.....	$C^{12}H^6$	80,5	— 40
Benzine monochlorée..	$C^{12}H^5Cl$	133	+ 53
» bichlorée.....	$C^{12}H^4Cl^2$	171	+ 17
» trichlorée.....	$C^{12}H^3Cl^3$	206	139
» tétrachlorée...	$C^{12}H^2Cl_4$	240	74
» pentachlorée...	$C^{12}HCl^5$	272	226
» perchlorée ou hexachlorée..	$C^{12}Cl^6$	326	

Pour les termes moyens de la série, l'élévation de température est sensiblement régulière, mais de plus en plus faible à mesure que la substitution fait des progrès. Il n'en est plus de même pour les deux termes extrêmes ; et, ce qu'il y a de remarquable, c'est que la différence est sensiblement la même. Ce n'est pas là un fait isolé, et d'autres hydrocarbures de cette série, de même que ceux de la série grasse, conduisent à des conclusions semblables.

Il semble, en somme, que la première substitution, de même que la dernière, fait éprouver à la molécule des changements d'équilibre analogues l'un à l'autre et différents de ceux qui proviennent des substitutions intermédiaires.

Relativement à leurs points de fusion, ces composés présentent des particularités également intéressantes ; ainsi l'on a :

Température de fusion.

$C^{12}H^5Cl$	-40
$C^{12}H^5Cl^2$	+53
$C^{12}H^3Cl^3$	+17
$C^{12}H^2Cl^4$	139
$C^{12}HCl^5$	74
$C^{12}Cl^6$	226

L'inspection de ce tableau démontre que les composés dans lesquels du chlore remplace un nombre impair d'équivalents d'hydrogène sont relativement beaucoup plus fusibles que ceux dans lesquels la substitution porte sur un nombre pair d'équivalents d'hydrogène.

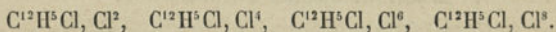
Mais, en y regardant de plus près, on voit que ces composés se divisent, sous le rapport de leurs points de fusion, en deux séries très-régulières.

Composés de substitution.

Impaire.			Paire.		
$C^{12}H^5Cl$	-40	Diff.	$C^{12}H^4Cl^2$	53	Diff.
$C^{12}H^3Cl^3$	+17	} ... +57	$C^{12}H^2Cl^4$	139	} ... +86
$C^{12}HCl^5$	+74		} ... +57	$C^{12}Cl^6$	

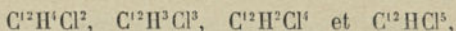
Ces deux séries nous offrent des termes dont les points de fusion croissent régulièrement, mais suivant des lois différentes. Les corps renfermant un nombre impair d'équivalents de chlore sont plus fusibles; leur température de fusion n'augmente, en effet, que de 57 degrés pour chaque double équivalent substitué, tandis que, dans la série paire, elle augmente de 86 à 87 pour chaque double équivalent substitué.

Indépendamment de ces dérivés par substitution, la benzine nous offre des composés résultant de l'addition du chlore à la molécule de benzine. On connaît, par exemple, les composés



Ces composés peuvent, en perdant successivement 1, 2, 3, 4 équi-

valents de HCl, donner



qui sont isomériques avec les composés précédents.

Le brome se comporte, à l'égard de la benzine, de la même manière que le chlore, et donne naissance aux dérivés suivants :

	Température d'ébullition.	Diff.	Point de fusion.
$C^{12}H^5Br$	156	} ... 62	»
$C^{12}H^4Br^2$	218		
$C^{12}H^3Br^3$	275	} ... 57	44
$C^{12}H^2Br^4$			
$C^{12}HBr^5$			137-140 au-dessus de 240

Action de l'iode sur la benzine.

§ 110. La *benzine monoiodée* peut s'obtenir soit en faisant agir l'iodure de phosphore sur le phénol, soit par l'action réciproque du chlorure d'iode et du benzoate de soude, soit enfin en chauffant la benzine avec un mélange d'iode et d'acide iodique.

C'est un liquide incolore dont la densité est de 1,833 à 15 degrés. Il est encore liquide à - 18 degrés et bout à 185 degrés. Il possède une stabilité très-grande et n'est pas attaqué par l'hydrate de potasse fondu.

La *benzine biiodée* s'obtient, soit en décomposant par la chaleur le benzoate d'iode (Schutzenberger), soit en faisant agir un mélange d'iode et d'acide iodique sur la benzine monoiodée.

Elle cristallise en paillettes blanches, d'apparence nacrée.

Elle fond un peu au-dessus de 120 degrés et bout à 250 degrés.

La *benzine triiodée* se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 76 degrés, qui se subliment sans altération.

Action des métaux sur la benzine.

§ 111. De la benzine pure, chauffée vers 250 degrés en vase clos, avec du potassium, donne une masse noire qui paraît bleue lors-

qu'on l'examine en couches minces. Comme il ne se produit aucune pression dans le tube, il faut en conclure qu'il s'est formé une combinaison par addition.

Ce composé est très-explosif; l'eau le décompose avec violence; par l'exposition à l'air, il fournit à la longue du diphényle.

Dérivés nitrés de la benzine.

§ 112. *Mononitrobenzine.*— Cette substance s'obtient en versant de la benzine par petites portions dans de l'acide nitrique fumant légèrement chauffé. De l'eau ajoutée à la liqueur acide sépare une huile jaunâtre qu'on purifie par des lavages à l'eau et au carbonate de soude; on la dessèche ensuite et finalement on la rectifie.

C'est un liquide de couleur ambrée dont la saveur est douceâtre. Son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères, aussi l'emploie-t-on dans la parfumerie pour remplacer cette dernière sous le nom d'*essence de mirbane*. Elle bout vers 215 degrés; elle se solidifie vers zéro; sa densité est de 1,209 à 15 degrés. Elle est presque insoluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool et l'éther. Chauffée en vase clos avec du brome, à 250 degrés, elle se change en benzine tétrabromée et pentabromée.

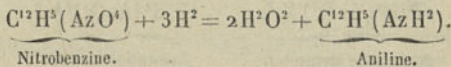
Binotrobenzine.— Ce composé s'obtient en chauffant la benzine avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique de Nordhausen.

Elle cristallise en longs prismes brillants d'un jaune pâle, fusibles à 86 degrés, très-solubles dans l'alcool bouillant. Les agents de réduction la transforment en nitraniline et finalement en phénylène diamine



Action des corps réducteurs sur la nitrobenzine.

§ 113. Un grand nombre d'agents de réduction transforment directement la nitrobenzine en aniline par suite de l'hydrogène naissant mis en liberté, ainsi que l'exprime l'équation



Cette transformation s'opère :

- 1° Par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque;
- 2° Au moyen de l'acide iodhydrique;
- 3° Par le zinc et l'acide chlorhydrique;
- 4° A l'aide des sels de protoxyde de fer.

Lorsqu'on fait agir à chaud une solution alcoolique de potasse sur la nitrobenzine, il se produit encore une action réductrice, dont le dernier terme est l'aniline; mais cette fois, entre la nitrobenzine et l'aniline, viennent se placer trois composés résultant du doublement de la nitrobenzine avec réduction partielle. Ces composés sont représentés par les formules suivantes :

$C^{12}H^5(AzO^4)$. Nitrobenzine.

$C^{14}H^{10}Az^2O^2$. Azoxybenzide.

$C^{24}H^{10}Az^2\dots\dots$ Azobenzide.

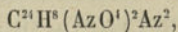
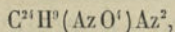
$C^{24}H^{19}Az^2, H^2$. } Hydrazobenzol qui se change isomé-
riquement en benzidine.

$C^{12}H^7Az\dots\dots$ Aniline.

Lorsqu'on dissout la nitrobenzine dans une dissolution alcoolique de potasse, le mélange s'échauffe et l'on obtient, par le refroidissement, une belle matière cristallisée, jaune de soufre, à laquelle on a donné le nom d'*azoxybenzide*. Ce composé peut également s'obtenir par l'action de l'amalgame de sodium sur une dissolution de nitrobenzine.

Distille-t-on le mélange de la solution alcoolique de potasse avec la nitrobenzine, on obtient une belle matière rouge cristallisée, qui présente l'aspect du bichromate de potasse, différant de la précédente par 2 équivalents d'oxygène en moins et désignée sous le nom d'*azobenzide*.

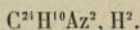
Il se présente sous la forme de paillettes brillantes, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 65 degrés, bouillant à 293, sans altération. Traité par l'acide nitrique fumant, il donne deux dérivés nitrés



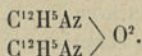
Azobenzide mononitré.

Azobenzide binitré.

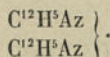
Lorsqu'on fait agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'azobenzide ou sur l'azoxybenzide, il se forme de l'hydrazobenzol



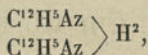
On peut représenter la constitution de l'azoxybenzide de la manière suivante :



Celle de l'azobenzide par

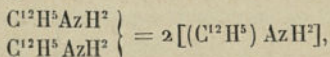


Enfin celle de l'hydrazobenzol par



les deux produits extrêmes différant du produit intermédiaire, le premier par O^2 , le second par H^2 en plus.

En présence de 2 nouvelles molécules d'hydrogène, l'hydrazobenzol se change finalement en deux molécules d'aniline



dernier produit de la réduction de la nitrobenzine.

Action de l'acide nitrique sur les produits substitués de la benzine.

§114. Lorsqu'on fait agir de l'acide nitrique fumant sur les produits chlorosubstitués de la benzine, on obtient, d'après M. Jungfleisch, une série de produits intéressants, fournissant, par réduction, des anilines chlorées et finalement des corps neutres. Nous nous bornerons à indiquer les formules et les caractères extérieurs de ces produits :

Chloronitrobenzine	$C^{12}H^4(AzO^4)Cl$	} Longues aiguilles, fusibles à 78 degrés, donne chloraniline par agents réducteurs.
Bichloronitrobenzine	$C^{12}H^3(AzO^4)Cl^2$	

Trichloronitrobenzine. . . .	$C^{12}H^2(AzO^1)Cl^3$	} Aiguilles incolores, fusibles au-dessous de 100 degrés, donne trichloraniline.
Tétrachloronitrobenzine..	$C^{12}H(AzO^1)Cl^4$	

Les benzines bromo et iodosubstituées donnent pareillement naissance, par leur contact avec l'acide nitrique, à des produits analogues, dont on doit la connaissance à MM. Kekulé, Couper, Mayer, Riche et Bérard, etc. On connaît les composés suivants :

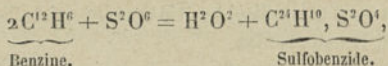
Monobromonitrobenzine..	$C^{12}H^4(AzO^1)Br$	} Aiguilles fines, fusibles à 125 degrés, donne naissance à de la bromaniline par les agents réducteurs.
Dibromonitrobenzine. . . .	$C^{12}H^3(AzO^1)Br^2$	
Tribromonitrobenzine. . .	$C^{12}H^2(AzO^1)Br^3$	} Belles aiguilles jaunes, fusibles à 97 degrés.
Tribromobenzine dinitrée.	$C^{12}H(AzO^1)^2Br^3$	
Tétrabromonitrobenzine..	$C^{12}H(AzO^1)Br^4$	} Corps blanc cristallisé, fusible à 88 degrés.
On connaît deux benzines iodonitrées isomères... }	$C^{12}H^4(AzO^1)I$	

La première est un liquide jaune, dont l'odeur rappelle celle des amandes amères; la seconde forme de fort belles aiguilles jaunes pâles, fusibles à 171 degrés et se sublimant sans décomposition.

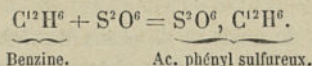
Action de l'acide sulfurique sur la benzine.

§ 115. On obtient un résultat différent, suivant que l'on fait usage d'acide sulfurique anhydre ou d'acide sulfurique concentré. Dans le premier cas, il se forme une substance neutre à laquelle on donne le nom de *sulfobenzide*; dans le second, de l'acide *sulfobenzidique* ou *phényl sulfureux*.

Premier cas :

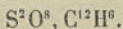


Deuxième cas :

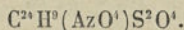


La *sulfobenzide* est une substance incolore, inodore et se présente sous la forme de beaux prismes qui fondent un peu au-dessus de 100 degrés. Très-peu soluble dans l'eau pure, elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

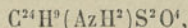
Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle se change en acide phénylsulfurique ou sulfophénique



L'acide nitrique fumant la change en *nitrosulfobenzide*

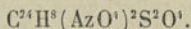


Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme ce dernier en une substance basique, l'*amidosulfobenzide*



qui cristallise en prismes quadrilatères peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude et l'alcool. Elle forme des sels cristallisables.

Un mélange d'acide sulfurique et nitrique fumants transforme la sulfobenzide en *dinitrosulfobenzide*



Le sulfhydrate d'ammoniaque change ce dernier à son tour en une nouvelle base, le *diamidosulfobenzide*, qui cristallise en prismes quadrilatères solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

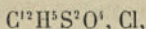
L'*acide phénylsulfureux* ou *sulfobenzidique* cristallise en petites aiguilles très-déliquescentes.

Les phénylsulfites sont très-stables et résistent à l'action d'une température assez élevée.

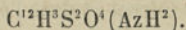
Les *phénylsulfites* d'ammonium, de potassium, sodium, calcium, baryum sont cristallisables. Ce dernier cristallise en belles lames nacrées, transparentes.

Le sel de cuivre se présente sous la forme de grandes lames tabulaires d'un bleu clair. Les sels de zinc et d'argent cristallisent également.

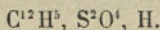
Les phénylsulfites de soude et de chaux desséchés donnent, avec l'oxychlorure de phosphore, le *chlorure phénylsulfureux*



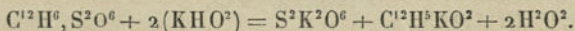
que l'ammoniaque sèche change en *sulfophénylamide*



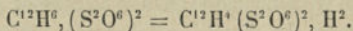
En remplaçant la molécule de chlore du chlorure phénylsulfureux par 1 molécule d'hydrogène, on obtient une substance cristallisée en grands prismes, qui est l'*hydrure de sulfophényle*



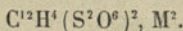
Le phénylsulfite de potasse, fondu avec son poids de potasse solide, donne du *phénol*; il se forme, en même temps, du sulfite avec séparation d'eau, de sulfure et de sulfate



En chauffant l'acide phénylsulfureux avec de l'acide sulfurique fumant, MM. Hofmann et Buckton ont observé la production d'un nouvel acide auquel ils ont donné le nom d'*acide phénylène disulfureux*. Ce dernier résulte de l'accouplement de 2 molécules d'anhydride sulfurique à 1 molécule de benzine. Sa composition est par suite exprimée par la formule

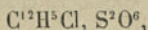


Il forme des sels représentés par la formule

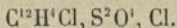


En remplaçant, dans les expériences précédentes, la benzine normale par la benzine monochlorée, on obtient un acide *chloro-*

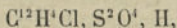
phénylsulfureux



qui, traité par l'oxychlorure de phosphore, donne le chlorure correspondant



En présence de l'amalgame de sodium, il échange Cl contre H et donne le produit



combinaison analogue à l'hydrure de sulfophényle et qu'on désigne par conséquent sous le nom d'*hydrure de sulfophényle chloré*.

Les autres dérivés chlorés ou bromés se comporteraient d'une manière analogue.

APPENDICE A LA BENZINE. DIPROPARGYLE. (Éq. = 78.)

§ 116. Cet hydrocarbure, dont nous avons signalé la formation dans l'action réciproque du diallyle dibromé et de la potasse, § 96, possède une composition identique à celle de la benzine, dont elle présente en outre le groupement mécanique.

C'est un liquide incolore, très-mobile, très-limpide et très-réfringent. Son odeur, qui rappelle celle de l'éther propargylique, est plus forte et plus pénétrante. Il diffère complètement, sous ce point de vue, de la benzine, dont il se rapproche par la densité, qui est de 0,818 à 18 degrés, et par la température d'ébullition, qui est de 85 degrés, sous la pression normale de 0^m,760.

Le dipropargyle, insoluble dans l'eau qu'il surnage, se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il brûle, comme la benzine, avec une flamme éclairante et fortement fuligineuse.

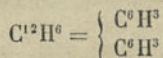
Ressemblant à son isomère par l'ensemble de ses caractères physiques, il en diffère essentiellement par l'aptitude qu'il présente, à la manière des composés non saturés en général, et des composés allyléniques en particulier, à entrer en réaction, et surtout par la propriété qu'il possède d'échanger comme ces derniers de l'hydrogène contre des métaux.

Le dipropargyle, dont la constitution est si différente de celle

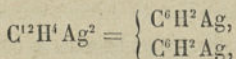
de la benzine, peut être considéré comme formé de l'accouplement des deux fragments



de l'allylène qui se sont soudés l'un à l'autre, chacun renfermant 1 équivalent d'hydrogène remplaçable par les métaux, de telle sorte que le produit



pourrait, par la substitution de 1 molécule d'argent à 1 molécule d'hydrogène, donner naissance au composé



le groupement C^6H^4Ag n'étant autre que celui qui entre dans la composition de l'*éther argentallylique*, dont nous avons parlé au § 89.

HOMOLOGUES DE LA BENZINE.

§ 117. On connaît plusieurs homologues de la benzine dont on a pu réaliser synthétiquement la formation, grâce aux intéressantes recherches de M. Fittig et de ses collaborateurs.

Lorsqu'on soumet à des distillations fractionnées les huiles légères d'où l'on a retiré la benzine, on peut en extraire d'autres hydrocarbures bien définis, dont nous ferons connaître les principales propriétés. Ce sont le toluène, le xylène, le cumène, etc., qui ne diffèrent de la benzine que par C^2H^2 répété 1, 2, 3, ... fois, ainsi qu'on l'observe dans toute série homologue.

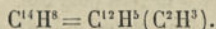
M. Fittig, en reproduisant synthétiquement ces composés au moyen de la benzine, en a déterminé la véritable constitution.

En effet on peut concevoir le toluène

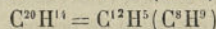
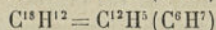
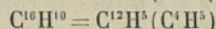
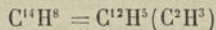


comme résultant de l'association de 14 molécules de carbone et de 8 molécules d'hydrure constituant une molécule unique à la manière de la benzine. On peut également considérer cet hydrocarbure comme dérivant de la benzine par la substitution de

1 molécule de méthyle à 1 molécule d'hydrogène; on aurait alors



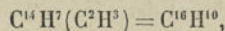
Pour vérifier cette conception théorique, M. Fittig a fait agir le sodium sur un mélange à équivalents égaux d'iodure de méthyle et de benzine monobromée dissous tous deux dans l'éther anhydre. Dans le contact de ces corps, le sodium s'empare du brome et de l'iode de la monobromobenzine et de l'iodure de méthyle, tandis que les deux résidus hydrocarbonés, se réunissant, se soudent pour donner naissance au toluène. En faisant agir le sodium sur une dissolution étherée de cette même benzine monobromée et des différents homologues de l'iodure de méthyle, le résidu $C^{12}H^5$ s'accouplera comme précédemment aux différents résidus C^4H^5 , C^6H^7 , C^8H^9 , etc., donnant ainsi naissance à la série des composés



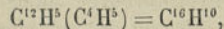
.....

le premier présentant la composition du toluène, le deuxième celle du xylène, le troisième celle du cumène, etc. Or, en réalité, le premier seul est identique avec le toluène extrait des huiles légères de goudron de houille, qui devient ainsi la méthylbenzine, les autres ne présentant avec le xylène, le cumène, etc., qu'une isomérisie pure et simple.

En faisant agir comme précédemment le sodium sur un mélange d'iodure de méthyle et de toluène monobromé dissous dans l'éther anhydre, on obtient le composé



qui, non-seulement présente la composition du xylène, ainsi que l'éthylbenzine

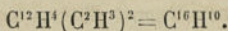


mais qui en possède toutes les propriétés.

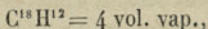
En effet l'hydrocarbure dérivé du toluène monobromé bout à

139 degrés comme le xylène, tandis que l'éthylbenzine bout à 133 degrés, c'est-à-dire 6 degrés plus bas.

Le xylène ne serait donc autre que du méthyltoluène ou de la diméthylbenzine et, par suite, la formule qui doit représenter sa véritable constitution sera



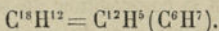
On connaît plusieurs hydrocarbures représentés par la formule



désignés sous les noms de *cumène*, de *pseudo-cumène* et de *mésitylène*, qui présentent une constitution différente, ainsi qu'on peut l'établir par voie synthétique.

Le cumène, obtenu par MM. Cahours et Gerhardt, au moyen de la distillation d'un mélange de 1 partie d'acide cuminique cristallisé bien pur et de 2 à 3 parties de chaux vive, bout régulièrement à la température de 151 degrés.

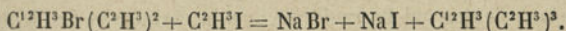
C'est un dérivé de la benzine, renfermant à la place de 1 équivalent d'hydrogène 1 équivalent de propyle : c'est de la *propylbenzine*, et, par suite, sa composition doit être exprimée par la formule



On retire de l'huile légère de goudron de houille une huile limpide qui, présentant la composition du cumène, en diffère par quelques réactions et notamment par les dérivés que produit le brome. C'est encore de la propylbenzine qu'on peut reproduire, suivant Fittig, en décomposant par le sodium un mélange de benzine monobromée et de bromure de propyle dissous dans l'éther anhydre.

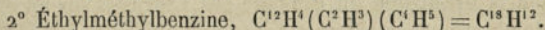
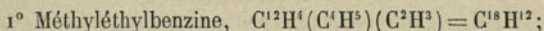
On rencontre également dans ces mêmes huiles légères, en proportions assez variables, un produit bouillant entre 165 et 166 degrés, désigné par MM. Fittig et Ernst sous le nom de *pseudocumène*. Cet hydrocarbure, qu'ils ont pu reproduire synthétiquement, bien différent des précédents, serait de la *benzine triméthylée*. On peut, en effet, l'obtenir en faisant agir le sodium sur un mélange à équivalents égaux d'iodure de mé-

thyle et de xylène monobromé. L'équation suivante rend compte de la réaction



Cette même huile de goudron renferme aussi, quelquefois même en assez fortes proportions, un autre isomère, le *mésitylène*, que M. Kane obtint pour la première fois en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'acétone et qui a été étudié postérieurement par MM. Hofmann et Cahours. Cet hydrocarbure, tout en présentant des propriétés un peu différentes de celles du pseudocumène, doit être également considéré comme de la benzine triméthyle.

En faisant agir le sodium, d'une part, sur un mélange de bromure de méthyle et d'éthylbenzine monobromée, et d'une autre, sur un mélange de toluène bromé et de bromure d'éthyle, on obtient deux nouveaux isomères des hydrocarbures précédents, savoir :



On ne connaît pas moins de cinq hydrocarbures répondant à la formule

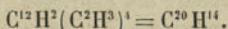


Ce sont la *tétraméthylbenzine*, l'*éthylxylène*, le *propyltoluène*, la *diéthylbenzine*, enfin l'hydrocarbure qui prend naissance lorsqu'on distille le camphre sur l'acide phosphorique anhydre.

La *tétraméthylbenzine* existe, suivant M. Berthelot, dans les huiles de goudron de houille qui passent à la distillation entre 170 et 190 degrés. Par une série de rectifications, on obtient finalement l'hydrocarbure à l'état de pureté bouillant entre 179 et 181 degrés.

On peut le reproduire synthétiquement en faisant agir le sodium sur un mélange de bromure de méthyle et de pseudocumène monobromé.

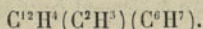
Sa composition est représentée par la formule



L'essence de cumin est exclusivement formée de deux principes, l'un oxygéné, qui n'est autre que l'*aldéhyde cuminique* ou *cuminol*, l'autre qui ne renferme que du carbone et de l'hydrogène, auquel MM. Gerhardt et Cahours ont donné le nom de *cymène*. C'est le premier de ces hydrocarbures isomères qui ait été isolé.

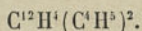
Sa reproduction synthétique, au moyen du bromure de propyle et du toluène monobromé, ne peut laisser de doute sur sa constitution.

Sa formule est évidemment

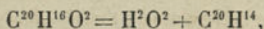


C'est donc du propyltoluène ou de la méthylpropylbenzine.

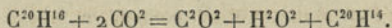
En faisant agir le sodium sur un mélange de bromure d'éthyle et d'éthylbenzine monobromée, on obtient un nouvel isomère des précédents, la *diéthylbenzine*



Enfin la distillation du camphre des Laurinées sur un excès d'acide phosphorique anhydre donne un hydrocarbure bouillant entre 177 et 179 degrés, que quelques chimistes considèrent comme de l'éthylxylène ou comme de l'éthyl-diméthylbenzine, mais dont la constitution n'est pas encore définitivement fixée. Ce corps, qui est encore un cymène et dont la formation s'explique facilement au moyen de l'équation



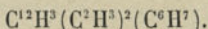
est peut-être identique avec un autre hydrocarbure obtenu par M. H. Sainte-Claire Deville, en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge sombre un mélange d'acide carbonique et de vapeurs d'essence de térébenthine. On aurait, en effet,



La plupart des hydrocarbures dont nous venons de parler prennent également naissance dans l'action réciproque du chlorure de zinc et du camphre des Laurinées.

Il se produirait, en outre, dans cette réaction, un hydrocarbure

nouveau, le laurène, bouillant à 188 degrés, dont la constitution paraît répondre à la formule



Ce qui en ferait du *propylxylène* ou du *propyldiméthylbenzène*.

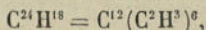
On peut donc, en substituant à l'hydrogène de la benzine les différents radicaux alcooliques, créer un nombre considérable d'hydrocarbures et donner naissance à des isoméries du plus grand intérêt.

Nous venons de constater que l'un des cymènes peut être considéré comme de la benzine tétraméthylée, ce qu'on ne saurait mettre en doute, puisqu'on peut l'engendrer synthétiquement.

Il était intéressant de poursuivre ces substitutions jusqu'à remplacement complet de l'hydrogène de la benzine; ce résultat a été réalisé récemment par M. Hofmann.

Dans un travail relatif à l'action de la chaleur sur l'*iodure de triméthylphénylammonium*, que nous analyserons à l'époque où nous nous occuperons de l'étude des bases ammoniacales, ce savant a fait voir qu'on pouvait faire passer le méthyle de l'ammoniaque composée dans le radical phényle et donner, par suite, naissance à des bases homologues de l'aniline.

En poursuivant cette méthylation, on parvient, en dernier lieu, à la formation d'un hydrocarbure magnifiquement cristallisé, fondant à 136 degrés et bouillant entre 230 et 240 degrés. Ce produit, dernier terme de la substitution du méthyle à l'hydrogène et dont la composition est représentée par la formule



n'est donc autre que la *benzine hexaméthylée*.

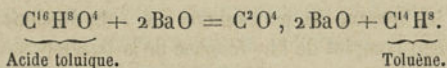
Après ce que nous venons de dire, nous n'examinerons que très-sommairement les principaux représentants de cette famille, l'une des plus remarquables, tant en raison des nombreux dérivés qu'ils sont susceptibles d'engendrer que par les importantes applications de quelques-uns de ces dérivés.

TOLUÈNE.

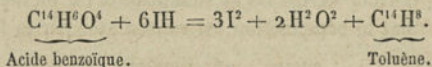
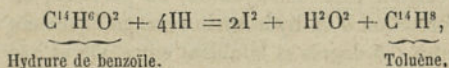
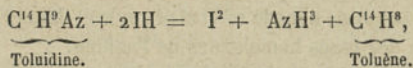
§ 118. Cet hydrocarbure, que l'on rencontre parmi les produits huileux provenant du traitement des résines pour l'éclairage au gaz, fait également partie des huiles légères, qui prennent naissance dans la distillation du goudron de houille.

J'en ai, de mon côté, constaté l'existence dans le liquide huileux qui se sépare de l'esprit-de-bois brut, par l'addition de l'eau.

L'acide toluïque, distillé en présence d'un excès de baryte caustique, se dédouble, à la manière de l'acide benzoïque, en acide carbonique et toluène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



Suivant M. Berthelot, cet hydrocarbure prendrait également naissance dans l'action réciproque de l'acide iodhydrique et de la toluidine de l'hydrure de benzoïle et de l'acide benzoïque. En effet, on a



Enfin nous avons vu précédemment, § 117, comment on peut l'engendrer par synthèse.

§ 119. Le toluène est un liquide incolore très-fluide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther et le sulfure de carbone. Son odeur, qui rappelle celle de la benzine, est plus suave. Sa densité est de 0,875 à 20 degrés. Il bout entre 110 et 111 degrés. Un froid de - 20 degrés ne le fait pas chan-

ger d'état. Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode, et brûle avec une flamme fuligineuse, à la manière de la benzine.

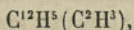
Le toluène se décompose au contact des parois d'un tube de porcelaine, chauffé au rouge sombre, en donnant de l'hydrogène, de la benzine, du *tolyle* homologue, du *phényle* et surtout de l'*anthracène*.

Chauffé à 280 degrés, avec un grand excès d'acide iodhydrique, il se change en hydrure d'œnanthyle ou heptylène



Le chlore donne naissance à plusieurs dérivés, par son contact avec le toluène. Suivant qu'on opère à froid, en présence d'une petite quantité d'iode, ou suivant que l'on opère à la température d'ébullition de cet hydrocarbure, on engendre des produits qui présentent des isoméries des plus remarquables.

La constitution du toluène étant représentée par la formule

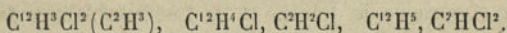


on peut obtenir, en effet, par l'action du chlore,

A froid.	A chaud.
$C^{12}H^4Cl, (C^2H^3),$	$C^{12}H^5, C^2H^2Cl,$
$C^{12}H^3Cl^2, (C^2H^3),$	$C^{12}H^5, C^2HCl^2,$
$C^{12}H^2Cl^3, (C^2H^3);$	$C^{12}H^5, C^2Cl^3,$

les propriétés de ces corps étant très-différentes, suivant que la substitution s'opère dans le radical phényle ou dans le radical méthyle.

On conçoit, en outre, qu'on puisse réaliser d'autres isoméries par des substitutions opérées à la fois dans les radicaux phényle et méthyle. C'est ainsi qu'on a

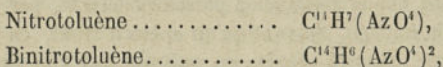


Il existe donc deux séries isomériques, l'une analogue à la benzine chlorée, la seconde semblable aux dérivés chlorés du gaz des marais.

Le brome se comporte de la même manière que le chlore et donne naissance à deux séries parallèles, suivant qu'on fait agir

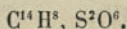
ce corps sur le toluène à froid, ou suivant qu'on fait arriver des vapeurs de brome dans des vapeurs de toluène.

L'acide nitrique fumant enlève successivement au toluène 1, puis 2 équivalents d'hydrogène, auxquels se substituent 1 ou 2 équivalents de vapeur nitreuse. Le premier produit, qui est liquide et bout à 225 degrés, possède une forte odeur d'amandes amères : on le désigne sous le nom de *nitrotoluène* ; le second, qui forme de belles aiguilles d'un blanc jaunâtre, porte le nom de *binitrotoluène*. Ces produits, dont la composition est représentée par les formules :



sont promptement réduits par une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque, en donnant naissance à la *toluidine* et à la *nitrotoluidine*, composés homologues de l'aniline et de la nitraniline.

L'acide sulfurique fumant dissout rapidement le toluène, avec lequel il forme un acide copulé, l'acide *sulfotoluénique*, homologue de l'acide sulfobenzidique et dont la composition est exprimée par la formule

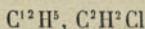


Il se forme, en même temps, du *sulfotoluide*, corps homologue du sulfobenzide.

On connaît quatre combinaisons sulfoconjuguées, isomères, représentées par la formule précédente, formant des sels parfaitement déterminés, entièrement distincts l'un de l'autre, dont nous nous bornerons à signaler l'existence sans entrer dans le détail de leur préparation, en raison du cadre restreint de cet Ouvrage.

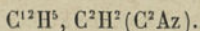
Le sulfotoluide, dont nous avons signalé la formation dans l'action réciproque du toluène et de l'acide sulfurique fumant, s'obtient plus facilement lorsqu'on remplace ce dernier par l'acide anhydre.

En chauffant le composé

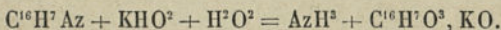


avec du cyanure de potassium, on obtient le cyanure corres-

pendant



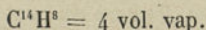
L'ébullition de ce dernier avec la potasse caustique le convertit, à la manière des éthers cyanhydriques, en ammoniaque et en acide toluïque, ainsi que l'exprime l'équation



Le toluène monochloré, préparé par l'action du chlore sur la vapeur de cet hydrocarbure, présente, d'après M. Cannizzaro, à qui l'on doit la découverte de tous ces faits intéressants, l'identité la plus parfaite avec le *chlorure de benzéthyle*, c'est-à-dire avec l'éther chlorhydrique de la série benzoïque.

De mon côté, je me suis assuré que le toluène bichloré, produit à chaud, se confond par ses propriétés avec le *chlorobenzol* et peut, par suite, reproduire de l'huile volatile d'amandes amères soit par la distillation avec de l'oxyde rouge de mercure, soit lorsqu'on le chauffe en tubes scellés, avec de l'eau pure. On peut donc faire dériver facilement du toluène l'*alcool* et l'*aldéhyde benzoïque*.

Sa composition est représentée par la formule



XYLÈNE. (Éq. = 106.)

§ 120. Signalé pour la première fois, par M. Cahours, dans les huiles légères, provenant de la distillation du goudron de bois, cet hydrocarbure fut retrouvé postérieurement dans les huiles légères, provenant de la distillation du goudron de houille.

Nous avons indiqué, § 117, la méthode indiquée par M. Fittig, pour sa production synthétique. Les propriétés chimiques du xylène ressemblent beaucoup à celles du toluène : aussi nous y arrêterons-nous peu.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur aromatique rappelle celle du toluène. Sa densité est de 0,865 à 20 degrés. Il bout à 139 degrés. Il brûle avec une flamme brillante.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, le xylène se dissout en fortes proportions dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Le chlore et le brome donnent, par leur contact avec le xylène, différents dérivés par substitution.

Ces produits présentent des isoméries semblables à celles que nous avons signalées à l'égard du toluène, isoméries dont on peut facilement se rendre compte, et sur lesquelles il serait superflu d'insister.

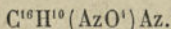
L'acide nitrique étendu l'attaque facilement et le transforme en acides toluïque et téréphtalique. L'acide chromique donne naissance aux mêmes produits. Il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

L'acide nitrique fumant produit par sa réaction sur le xylène deux composés : l'un, liquide, bouillant vers 238 degrés, que je désignerai sous le nom de *nitroxylène*, et qui est l'homologue du nitrotoluène et du nitrobenzène ; l'autre, qui est solide et cristallise en belles lames ou en prismes jaunâtres, est l'homologue du binitrotoluène et du binitrobenzène. Ces deux corps, étant réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent naissance : le premier à une base liquide, de couleur ambrée, douée d'une odeur aromatique, formant des sels cristallisables, bouillant vers 220 degrés et que je désignerai sous le nom de *xylidine* ; l'autre, à une base solide et cristallisable en aiguilles jaunes, que je désignerai sous le nom de *nitroxylidine*.

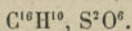
La composition de ces bases est exprimée par les formules



et



L'acide sulfurique forme, avec le xylène, un acide copulé, dont la composition est exprimée par la formule



Il doit exister pour le xylène, de même que pour le toluène, de nombreux sulfodérivés isomériques ; ceux-ci sont à peine connus.

Un excès d'acide iodhydrique, en solution saturée, chauffé avec le xylène, en vase clos, à la température de 280 degrés, le change en hydrocarbure saturé



§ 121. En distillant un mélange intime d'acide mésitylénique et de chaux, on obtient une huile qui, purifiée, présente la composition du xylène et très-sensiblement le point d'ébullition.

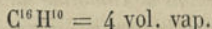
Ses propriétés physiques étant, à très-peu près, les mêmes, on était en droit de penser que l'hydrocarbure produit dans ces circonstances était bien du xylène.

Néanmoins les produits de substitutions, fournis par ce composé, différant notablement de ceux du xylène d'une part et l'acide azotique étendu ne l'attaquant pas de l'autre, il faut le considérer comme un isomère de ce corps. C'est pour cette raison qu'on le désigne sous le nom d'*isoxylène*.

L'*éthylbenzine*, autre isomère du xylène, qu'on peut préparer facilement par la méthode de M. Fittig et qu'on a retrouvé pareillement dans les huiles de goudron de houille, en diffère par le point d'ébullition, qui est un peu plus bas, 133 degrés, et par les produits d'oxydation qu'il fournit.

En effet, l'acide chromique le convertit en acide benzoïque, tandis qu'il change l'*isoxylène* en acide isophtalique et le xylène en acides toluïque et téréphtalique.

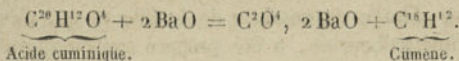
Sa composition est représentée par la formule



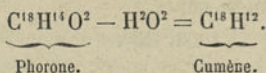
CUMÈNE. (Éq. = 1500 ou 120.)

§ 122. Cet hydrocarbure, qu'on rencontre dans l'huile du goudron de houille et dans l'huile brute, extraite de l'esprit-de-bois du commerce, s'obtient à l'état de pureté, lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide cuminique, avec un excès de baryte caustique.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



On peut l'obtenir encore en faisant agir l'acide phosphorique anhydre sur la *phorone*. En effet, on a

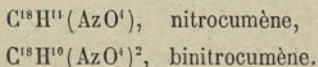


Cet hydrocarbure, le premier des différents isomères, représentés par la formule précédente, qui ait été étudié, peut être considéré comme dérivant de la benzine par la substitution de 1 équivalent d'isopropyle à 1 équivalent d'hydrogène : de là le nom d'*isopropylbenzine* sous lequel on le désigne.

§ 123. Le cumène est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur suave, bouillant à 151 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,96.

Le chlore, le brome et l'acide sulfurique fumant se comportent avec ce corps comme avec les hydrogènes carbonés précédents.

L'acide nitrique fumant donne, suivant que son action est plus ou moins prolongée, du *nitrocumène* ou du *binitrocumène*, dont la composition est représentée par les formules

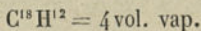


Ces composés sont facilement réduits par le sulphydrate d'ammoniaque, avec formation de *cumidine* ou de *nitrocumidine*.

Le potassium attaque le cumène, sans dégagement d'hydrogène, en formant un composé bleu noirâtre, doué de propriétés explosives, dont la composition est représentée par la formule



La composition du cumène est exprimée par la formule



§ 124. Le *pseudocumène*, que l'on rencontre dans certains échantillons d'huile de goudron de houille et qui n'est autre que la triméthylbenzine, a été préparé synthétiquement par
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

MM. Fittig et Ernst, au moyen d'un procédé que nous avons décrit plus haut, § 117.

Il bout entre 165 et 166 degrés. Dans son contact avec le brome, les acides azotique et sulfurique, il fournit des dérivés analogues à ceux qu'engendre le cumène.

§ 125. De tous les isomères du cumène, le plus intéressant et celui qu'on trouve en plus grande abondance dans les huiles de houille est le *mésitylène*.

Découvert par Kane, il a été préparé par lui, en faisant agir l'acide sulfurique concentré sur l'acétone.

Le procédé de préparation le plus avantageux consiste à introduire, dans une grande cornue en verre, 1 partie d'acétone, à laquelle on ajoute du sable très-fin; puis à y faire arriver, sous la forme d'un filet mince et continu, un mélange de 1 partie d'acide sulfurique, au maximum de concentration, et de $\frac{1}{2}$ partie d'eau. Le mélange de ces matières, abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, est soumis à la distillation au bout de ce temps. Il se dégage d'abord de l'acétone inaltérée, qu'on met à part. Dès qu'on voit apparaître des stries huileuses dans le col de la cornue, on change de récipient.

On recueille alors une huile jaunâtre, très-riche en *mésitylène*, qu'on lave d'abord avec de l'eau chargée de carbonate de soude, puis à l'eau pure et qu'on dessèche ensuite, par une digestion sur du chlorure de calcium fondu.

Soumise à des distillations fractionnées, puis rectifiée sur du sodium, cette huile donne finalement du *mésitylène* pur.

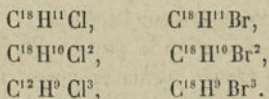
§ 126. Ainsi purifié, le *mésitylène* se présente sous la forme d'un liquide incolore, limpide, dont l'odeur est légèrement alliée. Il bout à 164 degrés. Comme les hydrocarbures de cette série, il brûle avec une flamme éclairante et fortement fuligineuse. Sa densité est de 0,867 à 15 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,28 et 4,34 par M. Cahours.

Soumis à des influences oxydantes, traité, par exemple, dans un appareil à reflux, soit par de l'acide azotique étendu, soit par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, le *mésitylène* peut, suivant la durée du contact, fournir trois acides

d'atomicités différentes, savoir :

- 1° De l'acide mésitylénique... $C^{18}H^{10}O^4$, monoatomique ;
 2° De l'acide uvitique. $C^{18}H^8O^8$, diatomique ;
 3° De l'acide trimésique. . . . $C^{18}H^6O^{12}$, triatomique.

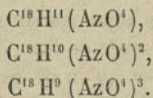
Soumis à l'action du chlore et du brome, le mésitylène engendre, avec chacun d'eux, trois produits de substitution parfaitement définis, représentés par les formules



On connaît pareillement un dérivé iodé, représenté par la formule



L'acide azotique, employé soit seul, soit additionné d'acide sulfurique, au maximum de concentration, donne également naissance à trois dérivés nitrés, représentés par les formules



Soumis à des influences réductrices, ces dérivés nitrogènes donnent naissance à des bases ammoniacales.

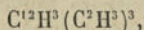
L'acide sulfurique fumant dissout le mésitylène, à l'aide d'une douce chaleur, en produisant un acide copulé, l'*acide sulfomésitylique* ou *mésitylsulfureux*, qui se sépare, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles incolores.

Cet acide est très-stable et donne naissance à des sels qui cristallisent facilement.

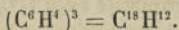
Le sel de baryte se présente sous la forme de lamelles incolores, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante.

Le sel d'argent est cristallisable et noircit à la lumière.

Le mésitylène peut être considéré soit comme de la benzine triméthylée,



soit comme de l'allylène tricondensé ou *triallylène*

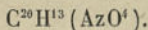


CYMÈNE. (Éq. = 167 ou 134.)

§ 127. Cette substance, qu'on rencontre dans l'essence de cummin à l'état de mélange avec l'hydrure de cumyle, se produit par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur citronnée très-suave, dont la densité, sous forme liquide, est de 0,861 à 14 degrés. Il bout à 175 degrés; la densité de sa vapeur a été trouvée, par expérience, de 4,70.

L'acide sulfurique fumant le dissout, en produisant un acide copulé. L'acide azotique étendu le transforme en acide toluïque. Le même acide fumant donne naissance à divers dérivés nitrés. On peut obtenir facilement le *cymène mononitré*, d'après M. Landolph, en traitant le cymène par l'acide azotique de 1,4 de densité à une température de 40 à 50 degrés. Il se forme dans cette réaction deux produits isomériques représentés par la formule



L'un est un liquide non distillable sans décomposition. Le second se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles fusibles à 124 degrés.

On connaît également un *cymène dinitré* et un *cymène trinitré*.

Le mononitrocymène réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque engendre un alcaloïde homologue de l'aniline.

Nous avons indiqué plus haut les différentes isoméries que présente le cymène; nous n'y reviendrons pas.

Quant au *laurène*, dernier terme connu de cette série, ses propriétés sont trop peu connues pour qu'il nous soit possible d'en parler.

§ 128. Les différents carbures d'hydrogène dont nous venons d'esquisser rapidement l'histoire peuvent, à la manière du gaz des marais, échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de chlore, donnant ainsi naissance à des produits qui, présentant l'analogie la plus manifeste avec l'éther chlorhydrique, sont susceptibles, comme ce dernier, d'engendrer de véritables alcools, en réagissant sur la potasse caustique. En agissant sur des dissolutions alcooliques de cyanures, de sulfures et de divers sels, ils échangent également leur chlore contre du cyanogène, du soufre et les radicaux des acides de ces sels, et donnent, par suite, naissance à des composés analogues aux éthers qui se rattachent aux alcools de la première famille.

Ces six carbures d'hydrogène, qui constituent une série homologue, dont chaque terme ne diffère du précédent que par



présentent des relations tout aussi curieuses et tout aussi nettes que celles qu'on observe dans les séries précédentes.

Je vais résumer en un tableau les propriétés physiques de ces différents hydrocarbures.

Tableau résumant quelques caractères physiques des hydrocarbures de la cinquième famille.

NOMS des substances.	FORMULES	DENSITÉS sous forme liquide.	DENSITÉS		POINTS d'ébullition.	ÉQUIVALENTS en volumes.
			sous forme gazeuse, trouvée par l'expérience.	théorique.		
Benzine.....	$C^{12}H^6$	0,85 à 15°	2,77	2,739	81 à 85°	4 vol.
Dipropargyle..	$C^{12}H^6$	0,819 à 18°	2,66	<i>Id.</i>	85°	4 vol.
Toluène.....	$C^{14}H^{12}$	0,875 à 20°	3,250	3,231	111°	4 vol.
Xylène.....	$C^{16}H^{10}$	0,865 à 20°	"	3,722	139°	4 vol.
Cumène.....	$C^{15}H^{12}$	0,868 à 15°	3,961	4,214	151°	4 vol.
Mésitylène.....	$C^{15}H^{12}$	0,867 à 13°	4,280	4,214	165°	4 vol.
Cymène.....	$C^{20}H^{14}$	0,861 à 14°	4,701	4,675	175°	4 vol.

SIXIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}$.)

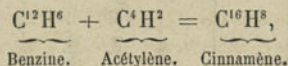
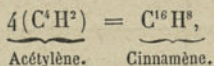
§ 129. Les hydrocarbures de cette famille se comportant au contact des réactifs de la même manière que ceux de la famille précédente, nous n'aurions qu'à répéter ce que nous avons dit précédemment. Nous allons dès lors nous occuper immédiatement de l'étude particulière de ces produits.

CINNAMÈNE. (Éq. = 104.)

§ 130. En faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs d'essence de cannelle ou de cassia, Mulder observa la formation d'un carbure d'hydrogène auquel il donna le nom de *cinnamène*.

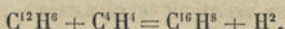
M. Félix d'Arcet, presque à la même époque, signalait de son côté dans l'action du fer porté au rouge sur les vapeurs de camphre la production d'un hydrocarbure qui n'est autre que le cinnamène.

Ce composé, que MM. Cahours et Gerhardt obtinrent postérieurement dans un état de pureté parfaite, en distillant un mélange d'acide cinnamique et de baryte, a été reproduit synthétiquement par M. Berthelot, soit en faisant agir la chaleur rouge sur l'acétylène pur ou sur un mélange de cet hydrocarbure et de benzine, ce qui s'expliquerait, dans le premier cas, par une condensation, et dans le second par une soudure



soit en faisant agir, dans les mêmes conditions, l'éthylène sur la

benzine; dans ce cas les deux carbures se soudent comme précédemment avec élimination d'hydrogène; en effet on a

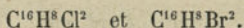


§ 131. Le cinnamène est un liquide incolore, très-mobile, dont l'odeur aromatique et pénétrante rappelle à la fois celle de la benzine et de la naphthaline. Sa saveur est brûlante et poivrée avec un arrière-goût douceâtre.

Il possède un coefficient de dilatation considérable; ainsi sa densité, qui est de 0,951 à zéro, n'est plus que de 0,924 à 16 degrés. Il bout à 145 degrés et réfracte fortement la lumière.

Insoluble dans l'eau, le cinnamène se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, les huiles volatiles et le sulfure de carbone.

Le chlore et le brome s'unissent directement au cinnamène et donnent les deux composés



L'iode dissous dans l'iodure de potassium convertit le cinnamène en un iodure très-nettement cristallisé, qui se change rapidement en un polymère avec séparation d'iode. L'acide iodhydrique le convertit à chaud, d'abord en éthylbenzine lorsqu'on le fait agir en faible proportion et finalement en hydrure d'octyle



lorsqu'on le fait intervenir en grand excès.

L'acide sulfurique concentré le transforme en une série d'hydrocarbures polymères. L'acide fumant engendre un acide sulfoconjugué.

Lorsqu'on laisse tomber du cinnamène goutte à goutte dans de l'acide nitrique fumant qu'on a soin de refroidir, puis qu'on verse de l'eau dans ce mélange, il se sépare une résine jaune qui, par la distillation, fournit du nitrocinnamène cristallisé. L'acide azotique du commerce agit différemment: il le convertit par l'ébullition, d'abord en acide benzoïque, puis en acide nitrobenzoïque.

La dissolution d'acide chromique le transforme pareillement

en acide benzoïque; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

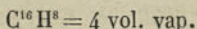
§ 132. Lorsqu'on maintient le cinnamène, pendant quelques heures, à la température de 200 degrés, dans des tubes scellés à la lampe, il se convertit en un polymère, le *métacinnamène* ou *métastyrol*.

Ce dernier, qu'on rencontre dans le styrax à côté du cinnamène, est solide, incolore, transparent et très-réfringent. Il est dépourvu de saveur et d'odeur. Insoluble dans l'alcool et dans l'eau, il se dissout en très-petites quantités dans l'éther.

Chauffé dans une cornue de verre, le métacinnamène commence par fondre, puis se change en cinnamène pur qui distille.

Il se produit ici un phénomène analogue à celui que nous présentent les acides cyanique et cyanurique.

La composition du cinnamène est représentée par la formule



CÉDRÈNE. (Éq. = 216.)

§ 133. Le cédrène constitue la partie liquide de l'essence de cèdre qui est fournie par le *Juniperus virginiana*. On le sépare de la petite quantité du produit solide qu'il peut entraîner, d'abord par des distillations fractionnées, et finalement par des rectifications sur du potassium ou du sodium.

On peut également l'obtenir en distillant l'essence cristallisée, qu'on peut considérer comme un hydrate de cédrène, sur de l'acide phosphorique anhydre et rectifiant en dernier lieu le produit sur du potassium.

Le cédrène est un liquide incolore qui bout à 277 degrés. Sa densité est de 0,984 à 15 degrés.

Ses propriétés sont à peine connues.

Sa composition est représentée par la formule



SEPTIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-10}$.)

HYDRURE DE NAPHTALINE. NAPHTHYDRÈNE. (Éq. = 130.)

§ 134. Le seul représentant de cette famille dont je me propose de vous entretenir est l'hydrure de naphthaline. Cet hydrocarbure, qui prend naissance lorsqu'on met la naphthaline en présence de l'hydrogène naissant, ainsi que nous le verrons plus bas, se rencontre dans la portion des huiles lourdes de goudron de houille qui bout entre 190 et 220 degrés.

C'est un liquide incolore qui bout vers 205 degrés.

Son odeur forte et désagréable est bien différente de celle de la naphthaline.

Il ne précipite pas par une dissolution alcoolique d'acide picrique, ce qui permet de le séparer facilement de cette dernière, celle-ci s'unissant facilement à ce réactif avec lequel elle forme un composé cristallisé.

Chauffé au rouge dans un tube scellé, il se dédouble en hydrogène et naphthaline.

Le brome l'attaque avec violence en dégageant de l'acide bromhydrique.

L'acide sulfurique de Nordhausen et l'acide nitrique fumant dissolvent l'hydrure de naphthaline et donnent naissance à des produits qui n'ont pas été étudiés.

La composition de l'hydrure de naphthaline est représentée par la formule



C'est à cette famille qu'appartient le phénylacétylène dont je vous ai parlé (§ 85).

HUITIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-12}$.)

NAPHTALINE. (Eq. = 128.)

§ 133. Découverte en 1820, par Garden, dans le goudron de houille, examinée postérieurement par Kidd, qui en fit connaître les propriétés physiques, et par Faraday qui en détermina la composition, la naphthaline a été étudiée par un grand nombre de chimistes, parmi lesquels nous citerons Laurent, Dumas, Magnus, Pelletier et Walter, Reichenbach, etc.

M. Félix d'Arcet a signalé sa formation dans la destruction des vapeurs de camphre au rouge.

M. Berthelot a récemment établi sa constitution en opérant sa synthèse.

Les usines à gaz fournissent annuellement d'énormes quantités de naphthaline qui s'y accumulent faute de débouchés suffisants, cette matière ne fournissant pas, comme la benzine, cette variété considérable de substances colorantes dont la teinture a tiré depuis une vingtaine d'années un parti si merveilleux. Nous nous garderons bien d'entrer ici dans l'étude des procédés industriels relatifs à la préparation de la naphthaline; nous nous bornerons à faire connaître très-sommairement les méthodes employés pour sa purification.

Les gâteaux solides de naphthaline, fournis par les usines, sont traités à deux reprises par quelques centièmes de soude caustique.

Cette opération s'effectue dans des chaudières closes en fer, munies d'un agitateur et d'un serpentín dans lequel passe de la vapeur; on lave ensuite la matière à plusieurs reprises avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci soit complètement neutre; on débarrasse ainsi la naphthaline des phénols qu'elle peut contenir.

Un traitement ultérieur à l'acide sulfurique d'une densité de 1,407, la prise des alcaloïdes qu'elle retient toujours. Un ou

deux lavages à l'eau chaude, destinés à enlever les dernières traces d'acide, qu'on fait suivre d'une distillation dans de grandes cornues de fonte, terminent la purification de la naphthaline.

Les premiers produits distillés passent à une température inférieure à 200 degrés et renferment toujours un peu d'eau ; mais la température s'élève rapidement à 220 degrés et s'y maintient pendant un certain temps : la naphthaline distille alors parfaitement pure. On la condense dans des serpentins maintenus à une température de 80 à 90 degrés, ou dans de grands cylindres refroidis. On coule enfin la naphthaline fondue dans des moules de verre ou de métal. Dès que la température atteint 230 degrés, on change les récipients ; les produits qui distillent à partir de cet instant sont considérés comme de la naphthaline brute.

§ 136. La naphthaline se présente sous la forme de lamelles blanches et brillantes, dont l'odeur rappelle tout à la fois celle du goudron et du narcisse. Sa saveur est âcre et aromatique. Obtenue par sublimation, elle affecte la forme de lames très-minces ; l'évaporation de sa dissolution dans l'éther fournit des prismes monocliniques. Sa densité est 1,158 à 18 degrés. Elle fond à 79°,2 et présente à cette température une densité de 0,978.

Elle bout, d'après Kopp, entre 216°,8 et 217°,2. Elle se sublime à une température moins élevée et distille facilement avec la vapeur aqueuse, ainsi qu'avec les vapeurs d'hydrocarbures.

Elle brûle avec une flamme très-fuligineuse, de même que tous les hydrocarbures très-riches en carbone.

Elle est insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles.

Elle est également soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Abandonnée à l'air lorsqu'elle est fondue, elle absorbe une assez grande quantité de ce fluide qu'elle laisse dégager par le refroidissement avec effervescence lorsqu'on opère sur quelques kilogrammes de matière.

L'air ainsi dégagé renferme une plus forte proportion d'oxygène que l'air atmosphérique.

La naphthaline fondue dissout le soufre, le phosphore, les sulfures d'étain, d'arsenic, d'antimoine, l'indigo, les iodures de

plomb et de mercure, etc., et les abandonne sous forme de cristaux par le refroidissement.

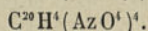
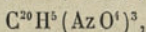
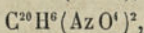
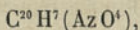
Lorsqu'on verse une dissolution alcoolique d'acide picrique, saturée vers 40 degrés, dans une dissolution alcoolique de naphthaline saturée à froid, il se sépare immédiatement un précipité formé de belles aiguilles d'un jaune d'or, qui, traitées par un excès d'alcool, se dissolvent rapidement en se décomposant.

Les alcalis sont sans action sur la naphthaline.

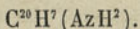
Traitée par l'acide sulfurique au maximum de concentration, elle fournit deux dérivés sulfoconjugués isomères. Il se produit dans certaines circonstances, indépendamment de ces deux sulfodérivés, de l'*acide disulfonaphthalique*. Ces sulfonaphthalates, chauffés avec de la potasse solide, donnent naissance à des produits désignés sous le nom de *naphthols*. Par l'action de l'acide sulfurique anhydre, il se forme un produit neutre analogue à la sulfo-benzide.

Les dérivés chlorés, bromés et nitrés, se comportent avec l'acide sulfurique d'une manière analogue.

L'acide azotique la transforme en dérivés nitrés d'autant plus riches en AzO^1 que le contact de ces deux matières a duré plus longtemps; ces dérivés nitrés, par une action plus prolongée de l'acide azotique, donnent naissance aux acides phtalique, nitrophtalique et oxalique. On connaît



Le premier de ces dérivés se transforme au contact de l'hydrogène naissant en une base ammoniacale, la naphtylamine



Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, ou de peroxyde de manganèse, donne de l'acide phtalique et des matières colorantes.

Une solution bouillante de permanganate de potasse se dé-

colore au contact de la naphthaline. L'analyse de la liqueur y démontre l'existence du phtalate et du carbonate de potasse.

Chauffée en vase clos avec de l'acide iodhydrique concentré, la naphthaline donne des carbures de compositions diverses suivant la température et la durée du contact, ainsi que l'a reconnu M. Berthelot, à qui l'on doit des recherches très-intéressantes et très-étendues sur ce sujet.

C'est ainsi qu'on peut obtenir, avec 20 parties d'acide iodhydrique pour 1 de naphthaline, le naphthydrène dont nous avons parlé précédemment, § 134,



puis l'hydrure



En prolongeant la réaction avec la même proportion d'acide iodhydrique, on obtient de la benzine $C^{12}H^6$, de l'éthylbenzine $C^{12}H^8$ (C^4H^5), de la diéthylbenzine $C^{12}H^{10}$ (C^4H^5)².

Avec 25 parties d'acide iodhydrique, on obtient de la diéthylbenzine $C^{12}H^{10}$ (C^4H^5)² et des hydrures d'amyle, d'hexyle, d'octyle et de décyle.

On revient, comme on le voit, de la série naphthalique à celle des hydrocarbures saturés.

Le chlore donne naissance, par son contact avec la naphthaline, à des dérivés par substitution et à des dérivés par addition.

Nous nous bornerons à faire connaître les formules représentant la composition des dérivés appartenant à ces deux séries.

Produits de substitution.

Naphtaline monochlorée..	$C^{20}H^{17}Cl$	} liquide incolore huileux bouillant vers 260 degrés.
» bichlorée.....	$C^{20}H^{16}Cl^2$	
» trichlorée. . . .	$C^{20}H^{15}Cl^3$	
» tétrachlorée. . .	$C^{20}H^{14}Cl^4$	
» pentachlorée..	$C^{20}H^{13}Cl^5$	
» hexachlorée...	$C^{20}H^{12}Cl^6$	
» perchlorée....	$C^{20}Cl^8$	

Produits d'addition.

Bichlorure de naphthaline...	$C^{20}H^8Cl^2$
Tétrachlorure.....	$C^{20}H^8Cl^4$.

On connaît également des produits résultant de l'addition de 2 ou de 4 molécules de chlore à des dérivés par substitution de la naphthaline. C'est ainsi qu'on a :

Bichlorure de bromonaphthaline.....	$C^{10}H^7BrCl^2$
Tétrachlorure de tribromonaphthaline.	$C^{10}H^5Br^3Cl^4$.

Ces naphthalines bromées et chlorées présentent des cas d'isoméries très-nombreux, que nous nous garderons bien d'examiner en raison du peu de développement dans lesquels il nous est possible d'entrer ici.

Produits de substitution bromés.

Naphthaline monobromée.....	$C^{20}H^7Br$
» dibromée.....	$C^{20}H^6Br^2$
» tribromée.....	$C^{20}H^5Br^3$
» tétrabromée.....	$C^{20}H^4Br^4$
» pentabromée.....	$C^{20}H^3Br^5$.

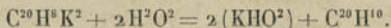
On connaît un seul dérivé iodé par substitution de la naphthaline, c'est la naphthaline monoiodée



La naphthaline s'unit au potassium, avec lequel elle forme un composé par addition, représenté par la formule



L'eau détruit cette combinaison avec production de potasse et d'hydrure de naphthaline



§ 137. *Mercure naphtyle.* — Par une ébullition prolongée durant dix-huit à vingt heures, la naphthaline monobromée dis-

soute dans la benzine est attaquée par un excès d'amalgame de sodium pâteux. La solution filtrée bouillante laisse déposer par le refroidissement le mercure naphyle.

Une ou deux nouvelles cristallisations dans la benzine fournissent ce composé dans un état de pureté parfaite.

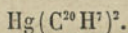
Il se présente sous la forme de cristaux blancs brillants qui ne s'altèrent pas à l'air, même sous l'influence de la lumière.

Il fond à 143 degrés et se décompose à une température plus élevée.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, le mercure naphyle se dissout facilement dans la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Les acides azotique et sulfurique dédoublent le mercure naphyle, le premier en nitronaphtaline et nitrate de mercure, le second en acide sulfonaphtalique et sulfate de mercure.

Le mercure naphyle a pour formule



§ 138. Lorsqu'on fait agir sur la naphthaline un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique, on obtient un acide dont le sel de potasse fournit à la distillation sèche de l'acide sulfureux et des vapeurs jaune rougeâtre qui se condensent facilement. Purifié par une cristallisation dans l'éther et la sublimation, ce produit se présente sous la forme de lames molles, jaunes, dont les solutions d'un jaune d'or vif présentent une belle fluorescence verte.

Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



et qui ne diffère de la naphthaline que par la perte de 2 équivalents d'hydrogène et la fixation de 4 équivalents d'oxygène, présente les propriétés des quinones : de là le nom de *naphtoquinone* par lequel on le désigne.

§ 139. Lorsqu'on projette de la dinitronaphtaline, par petites portions, dans de l'acide sulfurique chauffé à 200 degrés et maintenu à cette température, cette substance se dissout complètement. Si l'on retire alors du feu le vase qui contient ce mélange

et qu'on y laisse tomber du zinc en poudre en ayant soin d'agiter constamment, on obtient une masse dont quelques parcelles jetées dans l'eau la colorent en rouge violet magnifique.

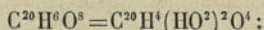
Cette substance, analogue à l'alizarine et que, pour cette raison, on désigne sous le nom de *naphazarine*, peut être obtenue sans l'intervention du zinc; l'opération exige seulement dans ce cas un temps plus long. On l'emploie pour teindre les tissus mordancés soit en gris, soit en violet, suivant la nature du mordant employé.

Les nuances sont solides et résistent assez bien soit au savonnage, soit à l'acide acétique concentré.

La naphazarine se volatilise entre 215 et 240 degrés; ses vapeurs se condensent en cristaux aiguillés, d'un rouge foncé. Peu soluble dans l'eau pure, elle se dissout facilement dans les solutions alcalines, auxquelles elle communique une couleur d'un bleu pourpré. Les acides l'en précipitent sous la forme de flocons d'un rouge orangé.

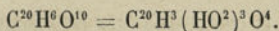
L'alcool et l'éther dissolvent aussi la naphazarine.

Sa composition est exprimée par la formule



c'est donc de la *dioxynaphtoquinone*.

On obtient constamment, dans la préparation de cette substance, une matière noire amorphe à reflets métalliques, presque insoluble dans l'eau bouillante, qui constitue la *trioxynaphtoquinone*



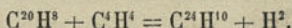
NEUVIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-14}$.)

ACÉNAPHTÈNE. (Éq. = 154.)

§ 140. Cet hydrocarbure se rencontre, en petites quantités, dans les huiles lourdes de houille. M. Berthelot en a réalisé la synthèse, en faisant passer, à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, un mélange d'éthylène et de vapeurs de naphthaline.

En effet on a



Il en a plus récemment opéré une nouvelle synthèse, de concert avec M. Bardy, en partant de l'éthyl-naphthaline.

En effet, en soustrayant à cet hydrocarbure



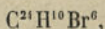
2 équivalents d'hydrogène, soit par la voie pyrogénée, soit par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'éthyl-naphthaline monobromée, on se trouve ramené à l'acénaphène



§ 141. Purifié, soit par sublimation, soit par des cristallisations dans l'alcool, l'acénaphène se présente sous la forme de prismes brillants, aplatis, terminés en double biseau aux deux extrémités. Tels qu'il se séparent des huiles lourdes, ses cristaux sont plus volumineux. Il fond entre 90 et 100 degrés et bout entre 280 et 285.

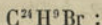
Son odeur rappelle, à un faible degré, celle de la naphthaline. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout, en grande quantité, dans l'alcool bouillant.

Le brome forme, avec l'acénaphène, un produit d'addition



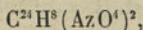
qu'on obtient en versant le brome, goutte à goutte, dans une dissolution de cet hydrocarbure, dans les huiles de pétrole les plus volatiles.

Lorsque, au lieu de prendre les précautions précédentes, on fait agir directement le brome sur l'acénaphène, il se produit une action très-vive, accompagnée d'un dégagement d'acide bromhydrique. Si l'on dissout l'hydrocarbure dans l'éther, afin de modérer la réaction, on obtient un liquide visqueux, d'où se séparent quelques cristaux, représentés par la formule



c'est l'acénaphène monobromé.

L'acide nitrique fumant convertit à froid l'acénaphène en un dérivé binitré



presque insoluble dans l'alcool, même bouillant, peu soluble dans l'éther, soluble dans les huiles légères de houille, d'où il se sépare sous la forme de fines aiguilles, d'un jaune brunâtre.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acénaphène à l'aide d'une douce chaleur et produit un acide sulfoconjugué, qui forme, avec les oxydes de baryum et de plomb, des sels très-bien cristallisés.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions alcooliques saturées, l'une d'acénaphène, l'autre d'acide picrique, il se précipite de belles aiguilles rouge orangé de picrate d'acénaphène.

La composition de l'acénaphène est représentée par la formule



DIPHÉNYLE. (Éq. = 154.)

§ 142. Cet hydrocarbure, isomère du précédent, a été obtenu, pour la première fois, par M. Fittig, en faisant agir le sodium sur la benzine monobromée, dissoute dans l'éther anhydre.

La réaction, qui commence immédiatement, en dégageant de la chaleur, se termine assez promptement. On épuise alors la masse par l'éther et l'on distille au bain-marie les liqueurs éthérées. Le résidu jaunâtre, d'apparence huileuse, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, qu'on presse entre des doubles de papier buvard et qu'on dissout ensuite dans l'alcool bouillant.

Cette dissolution, en se refroidissant, laisse déposer le dibenzyle sous la forme de lames incolores et transparentes.

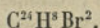
Suivant M. Berthelot, cet hydrocarbure se formerait en grandes quantités, en faisant passer des vapeurs de benzine à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif.

A l'état de pureté, le dibenzyle cristallise en grandes lames transparentes, friables et douées d'un très-grand éclat.

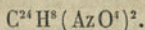
L'eau ne le dissout pas, l'alcool et l'éther le dissolvent difficilement, même bouillants. Il fond entre 70 et 71 degrés. Il entre-rait en ébullition entre 240 et 245 degrés, suivant M. Fittig, et à 250, suivant M. Berthelot.

Le brome agit énergiquement sur le dibenzyle, en dégageant de l'acide bromhydrique.

Le dérivé qui prend naissance est représenté par la formule



L'acide nitrique fumant réagit aussi vivement sur le dibenzyle et le transforme en un dérivé binitré

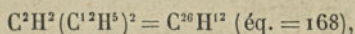


Soumis à l'action des corps réducteurs, ce composé se transforme en nitroxénylamine, si la réduction est incomplète, et en benzidine, lorsqu'elle est complète.

Sa composition est représentée par la formule

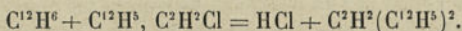


§ 143. A cette famille appartient le *diphénylméthane*



composé qui s'obtient, d'après M. Zincke, par l'action du zinc en

poudre sur un mélange de benzine et de chlorure de benzyle. En effet on a



Cet hydrocarbure, l'homologue supérieur du précédent, possède une odeur d'orange. Il cristallise en tables volumineuses. Il fond entre 25 et 26 degrés et bout entre 261 et 262.

Il se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, et s'en sépare à l'état cristallisé par l'évaporation.

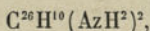
Le brome agit énergiquement sur une dissolution étherée de cet hydrocarbure.

L'acide nitrique fumant engendre, par son action sur le diphénylméthane, deux dérivés bien définis, savoir :

Le dinitrodiphénylméthane..... $C^{26}H^{10}(AzO^4)^2$,

Le tétranitrodiphénylméthane..... $C^{26}H^8(AzO^4)^4$.

Le premier de ces composés, sous l'influence de l'hydrogène naissant, se change en un produit amidé



doué de propriétés basiques et donnant naissance à des sels parfaitement définis. Il fond à 183 degrés et cristallise de sa dissolution alcoolique en lamelles nacrées qui ressemblent à la benzidine.

Oxydé par l'acide chromique, le diphénylméthane se change en une substance affectant la forme de prismes monocliniques, qui présente la composition de la benzophénone.

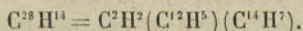
La composition du diphénylméthane est représentée par la formule



En remplaçant, dans la préparation de ce produit, la benzine par son homologue le toluène, on obtient un hydrocarbure homologue du précédent, dont la densité est de 0,995 à 17 degrés, et qui bout à 277 degrés.

Le brome et l'acide nitrique fumant se comportent avec lui comme avec l'hydrocarbure précédent, et donnent naissance à

des produits de substitution. Sa composition est exprimée par la formule



D'après M. Zincke, à qui l'on doit ces observations, cet hydrocarbure, qui présente la composition du ditoluyle, dont nous allons indiquer les caractères principaux, jouirait de propriétés différentes.

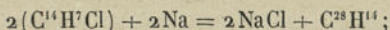
DIBENZYLE ET DITOLUYLE. (Éq. = 128.)

§ 144. On connaît deux hydrocarbures de même composition, représentés par la formule

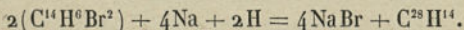


doués de propriétés entièrement différentes.

Le premier s'obtient en faisant agir le sodium sur l'éther benzo-chlorhydrique; le second en faisant agir le même métal sur le produit bromé, qui prend naissance dans l'action réciproque de l'aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères) et le per-bromure de phosphore. On a, dans le premier cas,



dans le second,



§ 145. Le *dibenzyle* est un corps solide, très-nettement cristallisé. Il fond entre 51 et 52 degrés et bout vers 284.

Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud. L'éther le dissout également bien. Un mélange d'alcool et d'éther l'abandonne, par une évaporation lente, sous la forme de prismes cannelés, qui ressemblent au salpêtre.

Le chlore, le brome et l'acide nitrique donnent, par leur contact avec lui, des dérivés dont l'existence est facile à prévoir.

§ 146. Le *ditoluyle* se prépare comme le diphényle, en faisant agir le sodium sur le toluène monobromé.

C'est un liquide incolore très-réfringent. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Sa densité est de 0,995 à 10 degrés. Il

bout entre 272 et 273 degrés. L'acide azotique fumant le transforme, à froid, en un dérivé nitré liquide.

Ce composé diffère, comme on voit, très-notablement de son isomère, le dibenzyle.

On observe le plus ordinairement dans la formation de ce produit par l'action réciproque du sodium et du toluène bromé la production d'une petite quantité de stilbène.

DIXIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-16}$.)

FLUORÈNE. (Éq. = 166.)

§ 147. Cet hydrocarbure, découvert par M. Berthelot, dans les huiles lourdes de goudron de houille, où il accompagne d'ordinaire l'anthracène, se rencontre dans les parties qui passent à la distillation entre 300 et 340 degrés.

En rectifiant de nouveau les portions qui ont distillé entre ces limites de température et ne recueillant que ce qui passe entre 300 et 310 degrés, dissolvant le produit condensé dans un mélange d'alcool et de benzine et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, il se sépare une masse cristalline, qu'on fait égoutter sur des papiers, tandis que les eaux mères renferment une petite quantité d'acénaphène.

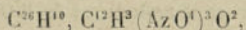
Les cristaux précédents étant redistillés, puis redissous dans l'alcool, se séparent de ce dissolvant, sous la forme de lamelles, qui présentent une magnifique fluorescence violette, plus prononcée que celle de l'anthracène, mais qui disparaît promptement par l'exposition à la lumière.

Il fond à 113 degrés et bout à 305.

Sa composition est représentée par la formule



Le fluorène, dissous dans l'alcool, forme, avec l'acide picrique, une combinaison qui se sépare du dissolvant, sous la forme de fines aiguilles rouges, fusibles entre 80 et 82 degrés. La composition de ce produit, représentée par la formule

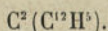


détermine le véritable équivalent de l'hydrocarbure.

Traité par le brome, le fluorène fournit un dérivé bibromé



fusible entre 166 et 167 degrés, qui cristallise en tables magnifiques, appartenant au système clinorhombique. Chauffé au rouge, en présence de la chaux, ce dibromure donne un carbure lamelleux, fusible au-dessous de 100 degrés, qui possède l'odeur et l'aspect du diphényle. Cette réaction, que l'on doit à M. Barbier, l'a conduit à penser que le fluorène pourrait bien être le *diphénylméthylène*



L'acide nitrique fumant attaque énergiquement le fluorène et le dissout; l'eau, ajoutée à la solution, en précipite des dérivés nitrés.

L'acide sulfurique fumant, ainsi que l'acide au maximum de concentration, le dissout et donne naissance à des composés sulfoconjugués.

Traité par l'acide chromique en dissolution dans l'acide acétique, il donne un produit d'oxydation, cristallisé en fines aiguilles rouges, qui, très-probablement, est une quinone.

STILBÈNE OU TOLUYLÈNE. (Éq. = 180.)

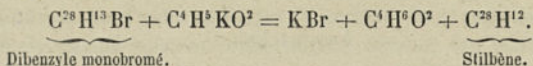
§ 148. Lorsqu'on soumet à la distillation les produits bruts qui proviennent de l'action du sulphydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'essence d'amandes amères, on obtient, suivant Laurent, divers composés définis, parmi lesquels on rencontre le *stilbène*.

Pour obtenir ce dernier, on fait bouillir avec de l'alcool les premiers produits condensés; le stilbène se dissout seul et se dépose, par le refroidissement de la liqueur filtrée, sous la forme de lames rhomboïdales, dont on achève la purification en le dissolvant dans l'éther et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée.

La stilbène paraît également se former, mais en très-petite

quantité, dans la distillation d'un mélange d'acide cinnamique et de chaux.

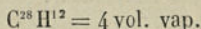
On peut encore obtenir cet hydrocarbure, qui n'est autre que le *toluylène*, en traitant le dibenzyle monobromé par une solution alcoolique de potasse. En effet on a



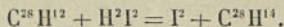
Le stilbène se présente sous la forme de tables rhomboïdales, incolores et inodores, qui offrent l'éclat nacré de la stilbite.

Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout assez bien dans ce liquide bouillant et mieux encore dans l'éther. Il fond un peu au-dessus de 100 degrés et bout vers 292, en distillant jusqu'à la dernière goutte. La densité de sa vapeur a été trouvée, par expérience, de 8,4.

La composition du stilbène est représentée par la formule



Le stilbène, soumis à l'action de l'acide iodhydrique, à une température élevée, fixe 2 équivalents d'hydrogène et reproduit le dibenzyle



L'acide chromique en dissolution concentrée le convertit en hydrure de benzoïle.

Le chlore et le brome donnent naissance à des produits d'addition.

L'acide nitrique concentré et bouillant le transforme en divers dérivés nitrosubstitués.

L'acide sulfurique fumant le dissout à chaud, en produisant un acide sulfoconjugué.

ONZIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}C^{2m-18}$).

ANTHRACÈNE.

§ 149. L'anthracène se retire des derniers produits de la distillation du goudron de houille, à l'aide de rectifications répétées, de la compression, de la cristallisation dans la benzine et finalement de la sublimation.

M. Limpricht a signalé la formation de cet hydrocarbure, en même temps que celle du ditoluyle, lorsqu'on fait réagir l'eau sur le chlorure de benzyle, vers la température de 200 degrés.

M. Berthelot en a opéré la synthèse, en faisant agir l'éthylène sur la benzine, à une température élevée ; enfin MM. Graëbe et Liebermann ont observé la formation de l'anthracène, lorsqu'on chauffe l'alizarine avec de la poudre de zinc. Cette production, indiquant une relation simple entre ces deux substances, a conduit ces savants à tenter la production artificielle de la belle matière colorante extraite de la garance, à l'aide d'expériences qui ont été couronnées d'un succès complet.

§ 150. L'anthracène parfaitement pur affecte la forme de tables volumineuses, qui dérivent du système clinorhombique. Parfaitement incolores, ces cristaux présentent une fluorescence bleu violet magnifique.

Cette fluorescence, qui caractérise non-seulement l'anthracène libre, mais encore ses différents dérivés, ne se manifeste plus dans ces composés, lorsqu'ils existent à l'état de vapeurs. L'anthracène parfaitement pur, éclairé par les rayons les plus réfrangibles, devient phosphorescent ; il émet une lumière dont le spectre est continu et ne présente pas de bandes ; il n'en est pas de même de l'anthracène ordinaire.

Il se dissout en très-faibles proportions dans l'alcool et dans l'éther. La benzine bouillante le dissout assez abondamment. Il fond à 213 degrés et bout vers la température de 360 ; un peu

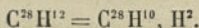
au-dessus de son point de fusion, il commence à donner des vapeurs, qui se condensent sous la forme de lamelles minces.

Lorsqu'on verse une solution d'acide picrique dans une dissolution d'anthracène, il se sépare une combinaison de ces deux corps, sous la forme d'aiguilles rouges caractéristiques.

Une solution d'anthracène dans la benzine, étant exposée à l'action des rayons solaires, laisse bientôt déposer des tables d'un corps isomère, le *paranthracène*, composé qui, non-seulement est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, comme l'anthracène, mais qui se dissout également en faibles proportions dans la benzine. Ce composé, qui reproduit l'anthracène, lorsqu'on le porte à une température supérieure à 244 degrés, s'en distingue par une plus grande stabilité.

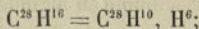
§ 451. En faisant réagir l'amalgame de sodium sur une dissolution alcoolique d'anthracène, on obtient un produit, fondant à 106 degrés, qui se dépose de sa dissolution alcoolique, sous la forme de tables, présentant une grande ressemblance avec la naphthaline.

Ce composé, qu'on obtient également en chauffant l'anthracène pendant dix à douze heures en vase clos, entre 160 à 170 degrés, avec l'acide iodhydrique additionné d'un peu de phosphore amorphe, n'est autre qu'un *dihydrure d'anthracène*



Il fond à 106 degrés, bout à 305 et n'est point fluorescent; mais ses solutions présentent une fluorescence bleue très-marquée. Ses vapeurs se décomposent, en traversant un tube de porcelaine dont les parois sont portées au rouge, en anthracène et hydrogène.

Lorsqu'on chauffe ce produit avec un tiers de son poids de phosphore amorphe et 5 fois son poids d'acide iodhydrique, à la température de 200 degrés, pendant dix à douze heures, dans des tubes scellés à la lampe, on obtient un second hydrure, qui fond à 63 degrés et distille vers 290. Ce produit est représenté par la formule



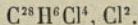
c'est donc un *hexahydrure d'anthracène*.

§ 152. Lorsqu'on fait agir du chlore gazeux sur l'anthracène, à la température de 100 degrés, ou qu'on abandonne pendant longtemps de l'anthracène dans une atmosphère de chlore, à la température ordinaire, il se forme un composé très-soluble dans la benzine, d'où il se sépare, sous la forme de lamelles jaunes. Sa composition est représentée par la formule



c'est donc un produit de substitution, que nous désignerons sous le nom d'*anthracène bichloré*. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution alcoolique présente une belle fluorescence bleue; il fond à 206 degrés et se sublime en petites aiguilles jaunes.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de l'anthracène, maintenu à une température de 170 à 180 degrés, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et la masse se liquéfie. Le produit qui cristallise par le refroidissement a pour formule

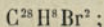


En le traitant par la potasse alcoolique, on le convertit en *anthracène tétrachloré*



il se présente sous la forme d'aiguilles d'un jaune d'or, groupées en étoiles, qui fondent à 220 degrés.

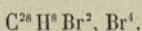
Lorsqu'on fait agir le brome sur l'anthracène dissous dans le sulfure de carbone, on obtient un produit de substitution unique, quelle que soit la proportion de brome employée, l'*anthracène dibromé*, qui se dépose, au fur et à mesure qu'on ajoute le brome, en raison de sa faible solubilité dans le dissolvant. Il a pour formule



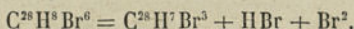
on le purifie en le faisant cristalliser dans le toluène ou le xylène; il se dépose sous la forme d'aiguilles d'un jaune d'or; il fond à 221 degrés et se sublime en aiguilles jaunes.

Lorsqu'on fait passer du brome en vapeur sur l'anthracène finement pulvérisé, ce corps est absorbé rapidement, en même

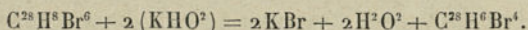
temps qu'il se dégage de l'acide bromhydrique. Il se forme, dans cette circonstance, du *tétrabromure d'anthracène dibromé*



Ce corps fond entre 170 et 180 degrés, laisse dégager tout à la fois de l'acide bromhydrique et du brome, en donnant naissance à de l'*anthracène tribromé*. Cette décomposition s'explique au moyen de l'équation



Lorsque, au lieu de soumettre à la distillation le tétrabromure d'anthracène dibromé, on le traite par une solution alcoolique de potasse, on obtient de l'*anthracène tétrabromé*, ainsi que l'exprime l'équation

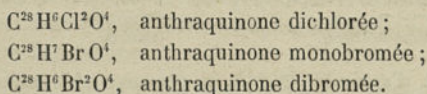


§ 153. Lorsqu'on fait agir une solution d'acide chromique dans de l'acide acétique cristallisable sur de l'anthracène dissous dans ce même acide, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de réaction, l'anthracène perd 2 équivalents d'hydrogène, gagne 4 équivalents d'oxygène et se change en un composé

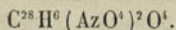


auquel on donne le nom d'*anthraquinone*, sur lequel nous reviendrons plus tard, lorsque nous nous occuperons de l'étude du groupe de corps désignés sous le nom de *quinones*.

Traitée par le chlore et par le brome, cette anthraquinone donne les produits de substitution suivants :

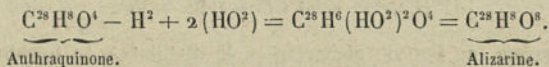


L'anthraquinone peut échanger 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de vapeur nitreuse et donner alors naissance au composé



Ce composé, dissous dans la benzine, forme avec divers hydrocarbures des combinaisons qui présentent sous le microscope des couleurs et des formes caractéristiques, et qui peuvent, par suite, aider à les reconnaître.

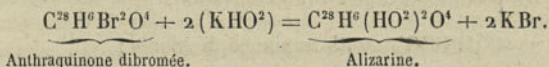
§ 154. En remplaçant dans l'antraquinone 2 équivalents d'hydrogène par 2 fois le résidu HO², on en opère la transformation en *alizarine*, la belle matière rouge orangé qu'on extrait de la garance et qui joue, en teinture, un rôle si important. En effet on a



Pour réaliser cette transformation, sur laquelle nous insistons, en raison de l'importance du résultat, on traite l'antraquinone dibromée par 3 à 4 fois son poids d'hydrate de potasse, auquel on ajoute assez d'eau pour qu'il s'y dissolve complètement à chaud, et l'on chauffe ce mélange dans une capsule d'argent, jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte violet foncé. Lorsque l'intensité de la couleur n'augmente plus et qu'une portion prise dans la masse se dissout, en communiquant à l'eau une coloration violette, on opère la dissolution de la masse tout entière et l'on ajoute un léger excès d'acide, qui détermine la formation d'un précipité floconneux, lequel n'est autre que de l'alizarine brute.

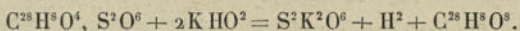
Ce dernier, lavé, puis desséché, s'obtient parfaitement pur, par des cristallisations dans l'alcool ou mieux par la sublimation.

La formation de l'alizarine, au moyen de l'antraquinone dibromée, s'explique au moyen de l'équation suivante :



On peut, d'après M. Perkin, se procurer plus commodément l'alizarine, au moyen d'un procédé fort simple et général, qui consiste à chauffer l'antraquinone avec de l'acide sulfurique concentré, d'où résulte la formation d'un dérivé sulfoconjugué qui, fondu avec un excès de potasse caustique, donne de l'alizarine potassique. En dissolvant le produit de la réaction dans

l'eau et traitant la liqueur par un excès d'acide, on met en liberté l'alizarine. La réaction s'explique de la manière suivante :



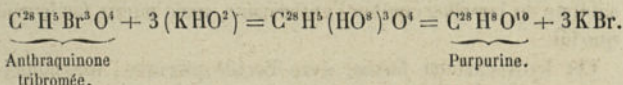
Plus récemment, MM. Graëbe, Liebermann et Caro ont fait connaître un procédé qui permet de faire dériver directement l'alizarine de l'anthracène, sans qu'on soit obligé de passer par l'antraquinone.

On chauffe, à cet effet, l'anthracène avec de l'acide sulfurique et l'on ajoute au mélange du peroxyde de manganèse en poudre fine. Après oxydation, on ajoute un lait de chaux; on obtient de la sorte le sel calcaire d'un acide sulfoconjugué de l'antraquinone, qui, étant chauffé sous pression avec de la potasse ou de la soude, additionnée d'un peu d'eau, donne une combinaison alcaline d'alizarine qu'on sépare au moyen des acides.

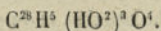
M. Kœchlin, par des essais de teinture comparés, en avait déduit que l'alizarine artificielle n'était pas entièrement identique à l'alizarine extraite de la garance, bien qu'elle en présentât exactement la composition.

Des expériences comparatives toutes récentes, faites par M. Perkin, sur de l'alizarine naturelle purifiée par sublimation, et sur de l'alizarine également pure dérivée de l'anthracène, établissent, au contraire, de la manière la plus nette, l'identité de ces deux substances.

§ 133. La purpurine, qu'on rencontre à côté de l'alizarine dans la garance, qui, comme elle, sous l'influence de l'action réductrice de la poudre de zinc, fournit de l'anthracène et qui n'en diffère que par 2 équivalents d'oxygène en plus, pourra s'en dériver facilement, en enlevant à l'antraquinone dibromée un nouvel équivalent d'hydrogène et le remplaçant par 1 équivalent de brome. On aurait alors



La purpurine serait alors la *trioxyanthraquinone*

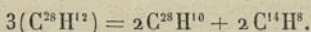


PHÉNANTHRÈNE.

§ 456. Il paraît exister plusieurs isomères de l'anthracène; celui qu'on connaît le mieux, et le seul dont nous nous occuperons, est le *phénanthrène*. Extrait des huiles de houille, qui bouillent à une température élevée, par MM. Ostermayer et Fittig, il a été reproduit synthétiquement par M. Graëbe, en partant du stilbène. A cet effet, il dirige des vapeurs de cet hydrocarbure à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge. Pendant toute la durée de cette opération, on n'observe aucun dégagement d'hydrogène; le stilbène paraît se dédoubler simplement, en cette circonstance, en deux hydrocarbures, savoir : le toluène et le phénanthrène. En soumettant, en effet, à la distillation le produit de l'opération précédente, on recueille une quantité notable de produit, bouillant entre 110 et 120 degrés, puis le thermomètre monte rapidement à 310.

En recueillant à part la portion qui bout de 300 à 340 degrés et qui est la plus considérable, et la soumettant à de nouvelles rectifications, on en retire une grande quantité de phénanthrène, qu'accompagne une très-faible proportion de stilbène indécomposé.

La réaction s'explique facilement, au moyen de l'équation



Le dibenzyle, placé dans les circonstances précédentes, fournit également un mélange de phénanthrène et de toluène.

§ 457. Le phénanthrène se dépose, par l'évaporation de sa dissolution alcoolique, sous la forme de lamelles incolores, qui possèdent, lorsqu'il est pur, une fluorescence bleue.

Il fond entre 99 et 100 degrés et bout vers 340 degrés. Il se sublime en lamelles comme l'anthracène, mais moins facilement que lui.

Cet hydrocarbure forme, avec l'acide picrique, une combinaison cristallisée en aiguilles rouges jaunâtres, fusibles entre 143 et 145 degrés, qui se dissolvent facilement dans l'alcool bouillant, dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone.

Chauffé à 220 degrés avec de l'acide iodhydrique, le phénanthrène s'assimile 4 équivalents d'hydrogène et donne un composé liquide, le *tétrahydure*



Il donne une quinone, fusible à 198 degrés et sublimable en aiguilles brillantes. La poudre de zinc réduit cette quinone plus difficilement que l'antraquinone et reproduit l'hydrocarbure primitif.

Tandis que l'antraquinone résiste à l'action oxydante de l'acide chromique, la nouvelle quinone s'oxyde facilement, en engendrant un acide bibasique



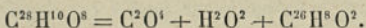
auquel MM. Ostermayer et Fittig donnent le nom de *acide diphénique*. Ce dernier fond à 226 degrés et se sublime en longues aiguilles transparentes.

Cet acide forme des sels nettement cristallisés. Distillé sur de la chaux vive, il se transforme en un composé cristallisable en belles tables, qui fondent entre 83 et 84 degrés et distillent au delà de 300. Il se dégage, en même temps, de l'acide carbonique et de l'eau.

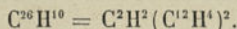
MM. Ostermayer et Fittig désignent ce produit sous le nom de *diphénylène acétone* et lui assignent la formule



Sa génération s'explique au moyen de l'équation



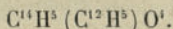
Cette substance cristallise en grandes plaques jaune clair. Distillée avec de la poudre de zinc, elle donne un hydrocarbure fusible entre 113 et 114 degrés, qui paraît être le *diphénylène méthane*



La potasse transforme cet acétone en un acide



qu'on peut considérer comme l'acide *phénylbenzoïque*



La composition du phénanthrène, identique à celle de l'anthracène, est représentée par la formule



MÉTANTHRÈNE.

§ 138. Cet hydrocarbure, l'homologue immédiatement supérieur de l'anthracène, s'obtient, suivant M. Oudemans, à qui l'on en doit la découverte, en distillant l'*acide podocarpique* sur un excès de zinc en poudre.

A cet effet, on introduit dans des tubes de verre de 4 à 5 décimètres de longueur un mélange de 1 partie d'acide podocarpique et d'environ 20 parties de zinc pulvérulent, qui doit occuper la moitié de la capacité du tube. Ce mélange, étant chauffé progressivement, laisse dégager une vapeur qui se condense dans les récipients adaptés à ces tubes, sous la forme d'une masse oléagineuse, de consistance épaisse, qui peu à peu se prend en un produit solide.

On peut extraire l'hydrocarbure du produit brut, en le reprenant par l'alcool et le faisant cristalliser à plusieurs reprises; mais, dans ce cas, il n'est jamais parfaitement pur. Il est préférable de le soumettre à une sublimation ménagée, qu'on fait suivre d'une ou plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ainsi préparé, le métanthrène fond à 177 degrés et bout au-dessus de 360.

§ 139. A l'état de pureté parfaite, il présente une fluorescence violette, analogue à celle de l'anthracène pur. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout abondamment dans ce liquide bouillant. Le sulfure de carbone et l'acide acétique cristallisable le dissolvent facilement.

A la température de sa fusion, il répand des vapeurs assez abondantes, dont l'odeur désagréable rappelle celle de l'asphalte fondu.

Il forme, avec l'acide picrique, une combinaison cristallisée, qui se présente sous la forme d'aiguilles déliées, d'un rouge orangé, qui, à l'état humide, ressemblent beaucoup à l'alizarine sublimée, mais qui, desséchées, présentent une légère teinte brunâtre.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chromique à la solution bouillante du méthanthrène dans l'acide acétique cristallisable, jusqu'à ce qu'il se manifeste une coloration vert jaunâtre, puis qu'à cette époque on verse de l'eau dans la liqueur, il se sépare un *quinone*, sous la forme de flocons orangés. Ce précipité séché, puis repris par l'alcool, s'y dissout et s'en sépare, sous la forme d'une poudre cristalline, analogue, pour la couleur, au sulfure de cadmium, et qui, examinée au microscope, se présente comme un amas de jolies lamelles jaunes rhombiques. C'est la *métanthraquinone*.

Dans la distillation du podocarpate de chaux, M. Oudemans a signalé la formation d'un phénol particulier, le *métanthrol*, qui présente, à l'égard du méthanthrène, une relation analogue à celle que l'on observe entre le phénol et la benzine, le naphтол et la naphthaline.

Nous reviendrons sur ce produit lorsque nous nous occuperons de l'étude des phénols.

La composition du méthanthrène est représentée par la formule



DOUZIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-20}$.)

NAPHTALINE BENZYLÉE. (Éq. = 228.)

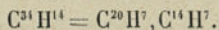
§ 160. Nous ne parlerons que d'un seul représentant de cette famille, la naphthaline benzylée, composé qu'on peut se procurer, suivant M. Froté, par l'action du chlorure de benzyle sur la naphthaline en présence de la poudre de zinc. En chauffant ce mélange, il se manifeste une vive réaction accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

Si, au bout de quelque temps, alors que la réaction se ralentit, on chauffe plus fortement le mélange, il se sublime, vers 180 degrés, de la naphthaline inattaquée.

Entre 320 et 350 degrés, il passe à la distillation un liquide huileux qui se concrète en partie.

La portion solide, comprimée entre des papiers absorbants, puis reprise par l'alcool, se sépare, par l'évaporation lente de ce dissolvant, sous la forme de belles aiguilles très-solubles dans l'éther, qui fondent à 64 degrés.

Sa composition est représentée par la formule



TREIZIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-22}$.)

PYRÈNE. (Éq. = 202.)

§ 161. Le pyrène se rencontre, ainsi que l'anthracène, parmi les hydrocarbures solides qui passent en dernier lieu dans la distillation du goudron de houille. Ce mélange, qui ne commence à bouillir qu'au-dessus de 360 degrés, étant traité par le sulfure de carbone, laisse pour résidu du chrysène; la solution renferme du pyrène.

Pour l'isoler, on distille la solution précédente et l'on traite le résidu par l'alcool bouillant.

On laisse refroidir la solution alcoolique, on filtre, et l'on ajoute à la liqueur une solution d'acide picrique dans l'alcool, tant qu'on voit augmenter le précipité rouge cristallin qui se forme.

Ce précipité, combinaison de pyrène et d'acide picrique, est lavé à l'alcool, puis décomposé par l'ammoniaque.

On le fait cristalliser ensuite à plusieurs reprises, jusqu'à ce que son point de fusion se fixe à 140-142 degrés. Il se dépose de sa dissolution alcoolique sous la forme de lamelles jaunâtres qui rappellent l'anthracène.

Lorsqu'il se sépare très-lentement de sa dissolution dans l'alcool, l'éther ou la benzine, il affecte la forme de tables rhomboïdales assez volumineuses.

Il fond à 142 degrés et bout au-dessus de 360. Il se sublime difficilement en petites tables.

Sa composition est exprimée par la formule



L'amalgame de sodium n'agit ni à froid ni à chaud sur la dissolution alcoolique du pyrène. L'acide iodhydrique bouillant à 125 degrés, additionné de phosphore amorphe, exerce au con-

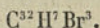
traire une action sur cet hydrocarbure lorsqu'on chauffe le mélange en vase clos à la température de 200 degrés; le produit de cette action étant dissous dans l'alcool s'en sépare sous la forme d'aiguilles prismatiques qui constituent l'*hexahydrure de pyrène*



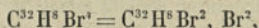
Ce composé, qui se différencie du pyrène en ce qu'il ne se combine pas à l'acide picrique, régénère cet hydrocarbure lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge.

Le brome fournit, dans son contact avec le pyrène, deux dérivés.

L'un, le tribromopyrène, s'obtient en ajoutant du brome à une solution de pyrène dans le sulfure de carbone. Il se produit de l'acide bromhydrique, et l'on voit se séparer des aiguilles incolores, insolubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, très-solubles à chaud dans l'aniline et la nitrobenzine, dont la composition est représentée par la formule

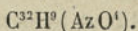


En exposant pendant tout un jour, sous une cloche, à l'action des vapeurs de brome, du pyrène en poudre très-fine, on obtient un second produit qui se sépare par le refroidissement d'une dissolution saturée dans la nitrobenzine, sous la forme d'aiguilles faiblement colorées en jaune, représentées par la formule



ce qui en fait un *dibromure de dibromopyrène*.

L'acide azotique attaque facilement le pyrène, alors même qu'il est étendu. Dans ce cas, on obtient le *nitropyrène*



L'acide nitrique fumant donne à l'ébullition, suivant la durée du contact :

Le dinitropyrène..... $C^{32}H^8(AzO^1)^2$

Et le tétranitropyrène.... $C^{32}H^6(AzO^1)^4$.

On obtient un *quinone du pyrène* en faisant agir l'une sur l'autre deux dissolutions bouillantes d'acide chromique et de

pyrène dans l'acide acétique cristallisable. Lorsque nous nous occuperons de l'étude des quinones, nous reviendrons sur les détails de préparation, ainsi que sur les propriétés de ce composé.

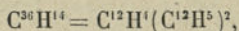
DIPHÉNYLBENZINE.

§ 162. Lorsqu'on fait passer des vapeurs de benzine à travers un tube chauffé au rouge, celles-ci se décomposent en donnant naissance à plusieurs hydrocarbures bien définis, au nombre desquels figure le diphényle, dont nous avons parlé précédemment.

Parmi les hydrocarbures à poids moléculaire plus élevé qui se forment dans cette circonstance, M. Schultz a signalé la présence d'un produit représenté par la formule



qu'on peut considérer comme dérivant de la benzine par la substitution de 2 équivalents de phényle à 2 équivalents d'hydrogène. On pourrait dès lors représenter sa constitution par la formule



et par suite le désigner sous le nom de *diphénylbenzine* ou de *benzine diphénylée*.

A l'état de pureté, ce composé se présente sous la forme de lames d'un blanc de neige, fusibles à 205 degrés. Il distille au-dessus de 360 degrés.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool même bouillant, plus soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, il se dissout assez bien dans la benzine.

Soumis à l'action de la chaleur, il se sublime en lamelles irisées.

Il ne paraît pas former de combinaison avec l'acide picrique.

Les agents oxydants ne le transforment pas en un quinone correspondant, ainsi qu'on l'observe avec les hydrocarbures précédents, mais bien en un acide auquel on a donné le nom d'acide *diphénylcarbonique*



Par une oxydation plus avancée, le second groupe phényle se trouve détruit à son tour, et l'on obtient de l'acide téréphtalique



On peut réaliser ces transformations successives à l'aide de l'action plus ou moins prolongée de l'acide chromique.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. (Éq. = 244.)

§ 163. Cet hydrocarbure, qu'on peut considérer comme dérivant du protylène (gaz des marais), par la substitution de 3 équivalents de phényle à 3 équivalents d'hydrogène, s'obtiendrait, d'après MM. Kekulé et Franchimont, en faisant agir le chlorobenzol sur le *mercure diphényle*.

Le produit de la réaction ayant été épuisé par l'éther, et la petite quantité de mercure phényle non attaqué ayant été décomposée par l'action successive de l'acide chlorhydrique et de la soude, on obtient finalement l'hydrocarbure, qu'on purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool ou dans la benzine.

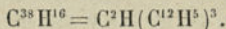
Le triphénylméthane fond à 92°,5, et bout vers 355.

Insoluble dans l'eau pure, il se dissout facilement dans l'éther, l'alcool et la benzine bouillante.

Il se dépose de sa dissolution alcoolique en cristaux brillants, inaltérables à l'air, tandis qu'il se sépare de sa dissolution dans la benzine en cristaux volumineux et limpides, qui s'opalisent assez rapidement à l'air, phénomène qui tient à ce que les cristaux sont non du triphénylméthane, mais une combinaison définie de cet hydrocarbure et de benzine, laquelle se dégage peu à peu au contact de l'atmosphère, n'étant retenue dans la combinaison que par une affinité très-faible.

Nous n'entrerons pas dans l'étude des dérivés du triphénylméthane.

La composition de cet hydrocarbure est représentée par la formule



QUATORZIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-24}$.)

CHRYSÈNE. (Éq. = 228.)

§ 164. Le chrysène s'extrait des derniers produits de la distillation du goudron, alors que cette dernière est poussée jusqu'à la carbonisation du résidu. A l'aide d'un lavage à l'éther, on débarrasse cet hydrocarbure du pyrène et de plusieurs matières huileuses. On le purifie par la compression et par des cristallisations successives.

Suivant M. Berthelot, on obtient du chrysène pur en faisant passer des vapeurs de benzine à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et redistillant les produits qui résultent de cette décomposition. Il passe d'abord de la benzine inaltérée, puis du diphényle, et finalement, au-dessus de 360 degrés, du chrysène, que l'on purifie par la compression et des dissolutions réitérées dans l'alcool.

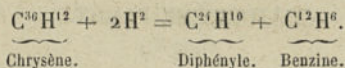
Lorsqu'on traite les cristaux jaunes de chrysène par de petites quantités d'acide iodhydrique ou d'acide chromique, qui agissent en détruisant la matière colorante jaune, on peut obtenir l'hydrocarbure à l'état de lames incolores, à reflets bleuâtres, qui fondent entre 248 et 250 degrés. Il colore alors l'acide sulfurique en bleu magnifique et donne un picrate d'un jaune orangé pur.

Le chrysène est très-peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique cristallisable. Il l'est un peu plus dans le sulfure de carbone.

L'acide acétique bouillant, ainsi que les hydrocarbures liquides du goudron de houille, le dissout plus facilement. Il se dépose par le refroidissement sous la forme de petites lames jaunes et brillantes. L'alcool bouillant l'abandonne en lames rhomboïdales de plus grandes dimensions.

L'hydrogène réagit au rouge sur le chrysène et le transforme

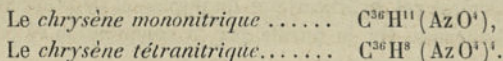
en un mélange de diphényle et de benzine, ainsi que l'exprime l'équation



Il bout à une température supérieure à 360 degrés.

Le brome agit sur la solution de chrysène dans le sulfure de carbone; de l'acide bromhydrique se dégage, tandis qu'il se sépare de la dissolution des aiguilles blanches qui paraissent être un mélange de chrysène mono, di et tribromé.

L'acide azotique fumant attaque le chrysène et donne naissance à deux produits de substitution, savoir :



En faisant agir par petites portions $1 \frac{1}{2}$ partie d'acide chromique sur 1 partie de chrysène, dissous l'un et l'autre dans l'acide acétique cristallisable, et chauffant le mélange à l'ébullition, on obtient un produit cristallisable en aiguilles orangées, qui n'est autre que le *chrysoquinone*.

Ce quinone, étant traité par le chlore, le brome et l'acide nitrique, donne naissance à des dérivés dont nous nous bornerons à signaler la formation.

La composition du chrysène est représentée par la formule



QUINZIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-26}$.)

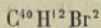
DINAPHTYLE.

§ 165. Cet hydrocarbure, qui est à la naphthaline ce que le diphenyle est à la benzine et le ditoluyle au toluène, peut s'obtenir à l'aide d'un procédé semblable à celui que nous avons décrit pour la préparation de ces derniers, c'est-à-dire en faisant agir le sodium sur une solution de naphthaline monobromée dans la benzine.

On peut également l'obtenir en traitant à chaud la naphthaline par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il se forme dans cette réaction de l'acide phtalique, qu'on en sépare en ajoutant de l'eau à la liqueur acide. Des lavages répétés à l'eau laissent finalement une substance résineuse qui, traitée par l'alcool bouillant, cède à ce liquide du dinaphtyle, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

Séparé par le refroidissement lent d'une dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther, le dinaphtyle se présente sous la forme d'octaèdres réguliers. Il fond à 154 degrés et ne distille qu'au-dessus de 360.

Il donne avec le brome deux dérivés, savoir :



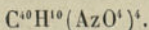
Dinaphtyle dibromé

et



Dinaphtyle hexabromé.

L'acide nitrique fumant le transforme en un dérivé tétranitré



§ 166. Lorsqu'on fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge des vapeurs de naphthaline, il se produit un isomère de l'hydrocarbure précédent auquel on a donné le nom d'*isodinaphtyle*.

Ce dernier fond à 204 degrés et bout également au-dessus de 360. Il se dépose de sa dissolution alcoolique sous la forme de lamelles rhomboïdales d'un grand éclat.

§ 167. Nous ne pousserons pas plus loin l'étude des hydrocarbures, bien que nous connaissions des représentants de la seizième et de la dix-septième famille.

En terminant l'histoire de ces composés, qu'il me soit permis d'apporter une rectification à ce que j'ai dit (§ 41) relativement à la nature des huiles qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts, au milieu d'un courant de vapeur d'eau surchauffée, dont M. Laurent avait eu l'obligeance de m'envoyer un échantillon. En traitant à la hâte, par le brome, quelques centimètres cubes du produit brut distillé, j'avais vu des quantités notables de ce corps disparaître, avec formation d'une huile pesante analogue à la liqueur des Hollandais bromée, ce qui m'avait fait admettre à première vue que ces produits renfermaient surtout des oléfines.

En redistillant de nouveau cette huile et soumettant la portion la plus volatile, celle qui bout entre 110 et 170 degrés, à l'action successive de l'acide sulfurique et du carbonate de soude répétée plusieurs fois, je suis parvenu à isoler une assez grande quantité d'un liquide incolore et très-mobile (que j'étudie avec M. Demarçay), sur lequel les acides sulfurique et nitrique, séparés ou réunis, n'exercent aucune action, de même que le brome, qui présente, en un mot, les caractères des paraffines, ce qui justifie pleinement l'opinion émise par M. Laurent.

CHAPITRE III.

ALCOOLS.

Modes généraux de génération des alcools. — Il existe trois groupes distincts d'alcools isomères : primaires, secondaires, tertiaires. — Division des alcools en familles.

Première famille, représentée par la formule générale $C^{2m}H^{2m+2}O^2$. — Esprit-de-bois; production artificielle; préparation industrielle. Action des réactifs sur l'esprit-de-bois : oxygène, chlore, bases, acides. Étude des principaux éthers simples et composés dérivés de l'esprit-de-bois. — Alcool vinique; production artificielle; extraction de ce produit des liqueurs fermentées. Préparation de l'alcool absolu. Action des réactifs et particulièrement des acides. Étude des principaux éthers simples et composés dérivés de l'alcool. — Alcool propylique; étude des dérivés qui s'y rattachent. — Alcool butylique; mode d'extraction; étude des divers éthers simples et composés qui en dérivent. — Étude du triméthylcarbinol, alcool tertiaire isomère de l'alcool butylique. — Alcool amylique. — Alcools hexylique, heptylique, octylique ou caprylique. — Alcool nonylique. Éthal. — Alcools cérylique et mélinique. Considérations générales sur les alcools de ce groupe.

Deuxième famille, représentée par la formule $C^{2m}H^{2m}O^2$. — Alcool acétylique. — Alcool allylique; modes de production. Action des réactifs. — Étude des dérivés de l'alcool allylique. Essence de menthe concrète ou alcool menthique.

Troisième famille: Alcools de la forme $C^{2m}H^{2m-2}O^2$. — Alcool propargylique. — Camphre de Bornéo.

Cinquième famille: Alcools de la forme $C^{m^2}H^{2m-6}O^2$. — Alcools benzoïque, toluïque, cuminique.

Sixième famille: Alcools de la forme $C^{2m}H^{2m-3}O^2$. Alcool cinnamique ou styrolique. Cholestérine.

Alcools.

§ 168. Les composés ternaires les plus simples dont on puisse réaliser la synthèse à l'aide des hydrocarbures sont les *alcools*.

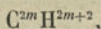
Ces produits tirent un intérêt tout particulier des nombreux dérivés auxquels ils peuvent donner naissance par leur contact

avec les corps simples et composés, dérivés dont on peut facilement prévoir et réaliser la formation à l'aide de méthodes d'une simplicité parfaite.

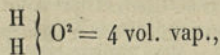
Le caractère fondamental de cette classe de composés est de se dédoubler, au contact des acides, en des produits qu'on désigne sous le nom d'*ethers* et en eau.

A chaque famille d'hydrocarbures correspond une famille d'alcools, et, de même que chaque famille d'hydrocarbures présente une physionomie particulière, chaque famille d'alcools présente également sa physionomie propre.

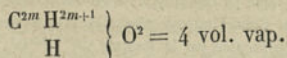
On peut rapporter, avec Gerhardt, les alcools au type eau. En considérant, pour le moment, la première famille, celle qui correspond aux hydrocarbures saturés



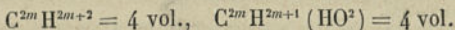
et en représentant la composition de l'eau par la formule



nous exprimerons la composition de cette famille d'alcools par la formule



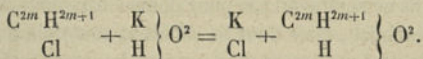
On pourrait également les considérer comme dérivant des hydrocarbures saturés, dans lesquels 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par le résidu HO^2 . On aurait alors



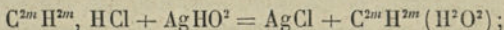
Nous adopterons dans cet Ouvrage la classification très-simple de Gerhardt; elle nous permettra d'expliquer d'une manière à la fois simple et complète les diverses transformations qui naissent du contact des acides avec les alcools.

La formation des alcools dits *normaux* peut se réaliser à l'aide d'un procédé des plus simples, qui consiste à remplacer dans l'hydrocarbure générateur 1 molécule d'hydrogène par 1 molécule de chlore, et à faire agir ultérieurement ce dérivé chloré sur l'hydrate de potasse

On a, dans ce cas, en effet,



On pourrait également engendrer des alcools doués d'une composition identique à ceux de la première famille, en fixant H^2O^2 sur l'hydrocarbure correspondant de la seconde famille, résultat auquel on parvient, soit en unissant ces hydrocarbures aux hydracides HCl , HBr ou HI , et faisant agir ensuite sur ces composés l'oxyde d'argent humide



soit en faisant agir sur les mêmes hydrocarbures l'acide sulfurique concentré, et dédoublant ensuite l'acide sulfoconjugué né de ce contact par ébullition avec de l'eau pure ou alcalinisée.

Ces alcools, qui ne sont qu'isomères avec les précédents, l'identité cessant à partir du troisième terme, présentent des allures entièrement différentes. C'est ainsi qu'au lieu de donner par oxydation des acides renfermant le même nombre d'équivalents de carbone, ils engendrent simplement les produits que fournirait l'hydrocarbure. En outre, le brome, en agissant sur ces alcools, élimine H^2O^2 et se comporte avec l'hydrocarbure comme s'il était libre.

Ces composés, qui réalisent de la façon la plus saisissante la théorie proposée par M. Chevreul et soutenue par MM. Dumas et Boullay, laquelle consiste à considérer les alcools comme des hydrates d'hydrocarbures, présentent donc des différences radicales avec les véritables alcools; c'est pour cette raison qu'on les a désignés sous le nom de *pseudo-alcools*. Dans ces composés, en effet, l'hydrocarbure et l'eau ne se sont pas pénétrés, ne se sont pas fondus de manière à perdre leur individualité. Ils coexistent simplement, de telle sorte que, dès qu'on fait intervenir une affinité prépondérante, soit pour l'eau, soit pour l'hydrocarbure, ils se comportent comme s'ils étaient isolés.

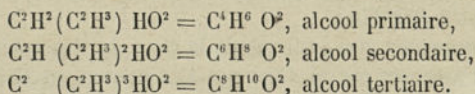
En faisant agir l'hydrogène naissant sur les acétones, M. Friedel a, de son côté, donné naissance à des composés qui viennent se placer entre les pseudo-alcools et les véritables alcools, dont ils se

rapprochent davantage, en ce que, sous l'influence du chlore ou du brome, ils ne se brisent pas pour donner naissance aux dérivés de l'hydrocarbure, mais dont ils diffèrent toutefois notablement en ce qu'ils ne fournissent pas par oxydation un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux, mais simplement l'acétone génératrice qui subit, dans un contact plus ou moins prolongé, les diverses transformations qu'elle éprouverait si elle était libre. On donne à cette classe de composés, dont les acétones pourraient être considérées comme les aldéhydes, le nom d'*iso-alcools*.

Indépendamment de ces trois classes d'alcools, il existe, d'après M. Kolbe, un groupe qu'il désigne sous le nom d'*alcools tertiaires*, exprimant, par cette dénomination, que, dans l'hydrocarbure générateur, 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents d'un radical hydrocarboné.

Nous reviendrons en temps et lieu sur cette classe de composés intéressants, étudiés avec tant de soin par M. Bouttlerov dans ces dernières années.

Si, dans l'hydrocarbure fondamental C^2H^4 , on remplace 1 équivalent d'hydrogène par HO^2 , et successivement chacun des trois autres par le radical C^2H^3 , on obtient la série suivante de composés :



Soumis à des influences oxydantes, les alcools primaires fournissent seuls un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone; la molécule des autres se brise et donne naissance à des produits qui renferment un nombre d'atomes de carbone moindre que celui de l'alcool.

§ 169. De même qu'il existe des acides polyatomiques qu'on peut considérer comme dérivant de 2, 3, 4, ... molécules d'eau condensées en une seule, dans lesquelles 2, 3, 4, ... équivalents d'hydrogène se trouveraient remplacés par des groupements di, tri, tétra, ... atomiques, qui déterminent la soudure de ces molécules d'eau en une seule, de même il existe des al-

cools di, tri, tétra, ... atomiques. Nous ne nous occuperons, dans ce Chapitre, que des alcools monoatomiques, et encore n'étudierons-nous presque exclusivement que ceux de la première famille qui correspondent aux hydrocarbures saturés. Nous en avons déjà fait connaître le mécanisme de formation, qui est des plus simples, et sur lequel il serait superflu de revenir.

De même que nous connaissons quatorze familles d'hydrocarbures, de même on peut concevoir l'existence d'un nombre égal de familles d'alcools qui s'y rattachent. Nous ne connaissons, néanmoins, jusqu'à présent, que six familles d'alcools correspondant aux six premières familles d'hydrocarbures, offrant chacune, comme les hydrocarbures d'où elles dérivent, une physionomie distincte, quoique présentant des fonctions chimiques entièrement analogues.

Après avoir fait une étude, aussi complète que le comporte un ouvrage de cette nature, des alcools de la première série, nous ne ferons qu'ébaucher celle des séries suivantes, nous bornant principalement à faire ressortir les différences qu'elles présentent avec la première.

Je crois devoir, avant d'aller plus loin, résumer ici dans un tableau, comme je l'ai fait à l'égard des hydrocarbures, la classification que nous adopterons relativement à l'étude de ces composés.

1 ^{re} FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.	2 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^2$.	3 ^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.
$C^2H^4O^2$ Alcool méthylique.	$C^2H^2O^2$ Inconnu.
$C^4H^6O^2$ Alcool vinique.	$C^4H^4O^2$ Alcool acétylique.	$C^4H^2O^2$
$C^6H^8O^2$ Alcool propylique.	$C^6H^6O^2$ Alcool allylique.	$C^6H^4O^2$ Alcool propargylique.
$C^8H^{10}O^2$ Alcool butylique.	$C^8H^8O^2$	$C^8H^6O^2$
$C^{10}H^{12}O^2$ Alcool amylique.	$C^{10}H^{10}O^2$ Alcool angélique.	$C^{10}H^8O^2$
$C^{12}H^{14}O^2$ Alcool caproïque.	$C^{12}H^{12}O^2$	$C^{12}H^{10}O^2$
$C^{14}H^{16}O^2$ Alcool œnanthylque.
$C^{16}H^{18}O^2$ Alcool caprylique.
$C^{18}H^{20}O^2$ Alcool pèlargonique.
$C^{20}H^{22}O^2$ Alcool caprique.	$C^{20}H^{20}O^2$ Alcool menthique.	$C^{20}H^{18}O^2$ Bornéol.
.....
.....
$C^{32}H^{34}O^2$ Alcool éthaique.
.....

<p>4^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m} H^{2m-4} O^2$.</p>	<p>5^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m} H^{2m-6} O^2$.</p>	<p>6^e FAMILLE. Formule générale : $C^{2m} H^{2m-8} O^2$.</p>
.....
.....
$C^6 H^2 O^2$
$C^8 H^4 O^2$	$C^8 H^2 O^2$
$C^{10} H^6 O^2$	$C^{10} H^4 O^2$
.....	$C^{12} H^6 O^2$
.....	$C^{14} H^8 O^2$
.....	Alcool benzylique.
.....	$C^{16} H^{10} O^2$	$C^{16} H^8 O^2$
.....	Alcool xylylique.	Alcool styrolique.
.....	$C^{18} H^{12} O^2$
.....	Alcool cuminique.
$C^{20} H^{16} O^2$	$C^{20} H^{14} O^2$
.....	Alcool cyménique.
.....
.....
.....
.....	$C^{22} H^{24} O^2$
.....	Alcool cholestérique.

§ 170. Les différents acides (hydracides et oxacides), dans leur contact avec un alcool quelconque, engendrent un éther dont la production est toujours accompagnée d'une élimination d'eau. Ces éthers reproduisent à leur tour l'alcool et l'acide qui leur ont donné naissance lorsqu'on les place dans des conditions telles qu'ils puissent s'assimiler les éléments de cette substance.

Les choses se passent-elles toujours ainsi? Non; et quelques éthers simples ou composés nous présentent à cet égard des anomalies fort curieuses, qui tiennent, ainsi qu'il était facile de le prévoir, à des phénomènes d'isomérisie qu'il est impossible de méconnaître.

Parmi les éthers simples, nous citerons les éthers cyanhydriques.

Au nombre des éthers composés figurent les éthers cyaniques, sulfocyaniques et nitreux.

§ 171. Les éthers cyanhydriques forment en effet deux groupes parfaitement tranchés : ceux du premier possèdent une odeur éthérée suave; ceux du second, une odeur des plus désagréables. Tandis que les premiers sont faiblement et lentement attaqués par les acides, les seconds éprouvent à ce contact une altération des plus promptes et des plus énergiques; les premiers engendrent dans ces circonstances de l'ammoniaque et un acide renfermant tout le carbone du cyanure alcoolique, les seconds se résolvent en acide formique et en une ammoniaque composée. Les premiers sont les anciens éthers cyanhydriques qui présentent l'identité la plus parfaite avec les nitriles, la découverte des seconds est le fruit des recherches simultanées de MM. Gautier et Hofmann.

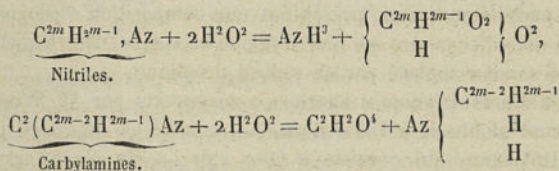
Ainsi, de part et d'autre, toutes les fois qu'intervient l'eau, nous voyons apparaître un produit constant : dans le premier cas, de l'ammoniaque, dans le second, de l'acide formique, lesquels sont accompagnés, dans le premier cas, de la formation d'un acide qui renferme tout le carbone du cyanogène et du radical alcoolique qui se sont soudés, dans le second, de la production d'une base ammoniacale dérivant de l'ammoniaque par la substitution du radical alcoolique à 1 molécule d'hydrogène.

Les nitriles ou éthers cyanhydriques, anciens, composés ana-

logues à l'ammoniaque, doués comme elle de propriétés basiques, mais beaucoup plus faibles, dérivent des sels ammoniacaux d'acide à 4 atomes d'oxygène, par perte de $2\text{H}^2\text{O}^2$ et reproduisent ces sels par la fixation de ces 2 molécules d'eau. On peut donc les considérer comme résultant de l'union de 1 molécule d'azote avec un radical triatomique remplaçant les 3 molécules d'hydrogène de l'ammoniaque.

Les éthers cyanhydriques du second groupe, isomères des nitriles et désignés par M. Gautier sous le nom de *carbylamines*, appartenant comme eux au type ammoniaque, dont ils se rapprochent encore davantage par des propriétés basiques plus prononcées, peuvent être considérés comme dérivés de formiates d'*amines*, à radical alcoolique, par la perte de 2 molécules d'eau, et susceptibles de reproduire ces formiates en s'assimilant de nouveau ces 2 molécules d'eau.

La décomposition de ces deux classes de produits sous l'influence des acides et de l'eau peut se formuler de la manière suivante :



§ 172. Les éthers cyaniques obtenus par M. Wurtz, en distillant un mélange de sulfovinat et de cyanate de potasse desséchés, et que M. Hoffmann a reproduits postérieurement à l'aide d'une méthode dont nous dirons quelques mots plus bas, présentent une anomalie semblable à celle que nous venons de signaler. Ceux-ci se dédoublent, en effet, au contact des alcalis hydratés en acide carbonique et en ammoniaques composées, décomposition qui s'explique de la manière la plus nette en les considérant comme des *carbimides alcooliques*, correspondant aux carbylamines, ce qu'il est facile de démontrer par suite de la transformation de ces carbylamines dans les éthers de M. Wurtz.

Les recherches postérieures de M. Clôz nous ont fait con-

naître les véritables éthers cyaniques, lesquels se dédoublent, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, lorsqu'on les fait bouillir avec des dissolutions alcalines, en alcools et acide cyanique, ou, pour être plus exact, en produits de la décomposition de cet acide sous l'influence des alcalis, lorsque le contact de ces corps est un peu trop prolongé.

§ 173. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de sulfovinate de potasse et de sulfocyanure de potassium, on recueille dans le récipient une huile qui, purifiée par des lavages et des rectifications, présente une odeur qui, quoique désagréable, a quelque chose d'éthéré, n'exerçant aucune action vésicante et n'éprouvant aucune modification lorsqu'on la met en contact avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque.

Remplace-t-on le sulfovinate par un sulfométhylate, un sulfamylate, etc., on obtient des produits analogues qu'on pourrait également se procurer en faisant agir sur le sulfocyanure d'argent les iodures des différents radicaux alcooliques.

Ces composés, qui sont volatils et possèdent un point d'ébullition parfaitement fixe, présentent une composition analogue à celle du sulfocyanure qui leur a donné naissance, dans lequel le métal serait remplacé par un radical alcoolique.

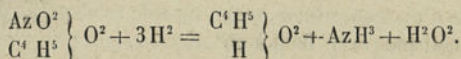
Les éthers cyaniques anormaux découverts par M. Wurtz, pouvant s'obtenir à l'aide d'une autre méthode imaginée par M. Hoffmann, qui consiste à faire agir l'acide phosphorique anhydre sur les diverses urées composées à radical d'alcool, celles-ci se scindant en ammoniaque, qui se fixe sur l'acide, et en éthers cyaniques qui se dégagent, ce savant a pensé dès lors qu'en remplaçant les urées ordinaires par les urées sulfurées correspondantes on obtiendrait des éthers analogues aux précédents, dans lesquels l'oxygène serait remplacé par du soufre, hypothèse que l'expérience est venue confirmer de la manière la plus complète.

En distillant en effet les *urées éthylique, amylique, phénylique*, etc., *sulfurées*, sur de l'acide phosphorique anhydre, elles se scindent en ammoniaque et en de nouveaux sulfocyanures isomères des précédents, doués d'une odeur forte et irritante, produisant une ampoule lorsqu'on en place une goutte sur la

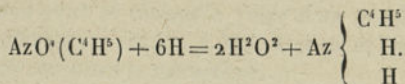
peau, s'échauffant et se concrétant dans leur contact avec l'ammoniaque, présentant en un mot tous les caractères de l'huile de moutarde ; de là les noms d'*huile de moutarde méthylique, éthylique, phénylique, etc.*, qu'on leur donne pour les distinguer de leurs isomères.

§ 174. Les recherches de MM. Meyer et Stuber nous ont pareillement fait connaître, à l'égard de l'éther nitreux, un cas d'isomérisie des plus intéressants.

Lorsqu'on fait agir l'acide nitreux (produit par l'action réciproque de l'acide nitrique et de l'amidon) sur l'alcool ou l'un quelconque de ses congénères, on obtient des produits entièrement neutres après purification qu'on désigne sous le nom d'*éthers nitreux*. Ces composés soumis à l'action des alcalis régénèrent les alcools d'où ils proviennent avec production de nitrite ; ils reproduisent également ces alcools sous l'influence de l'hydrogène naissant, la production de ces derniers étant accompagnée de celle de l'ammoniaque et de l'eau, ainsi que l'exprime l'équation

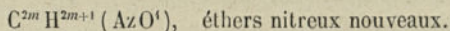
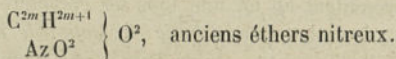


Lorsqu'au lieu de préparer l'éther nitreux par le procédé que nous venons d'indiquer on fait agir sur le nitrite d'argent les iodures des différents radicaux alcooliques, on obtient des produits identiques aux précédents, au point de vue de la composition, mais en différant essentiellement sous le rapport des propriétés. Les met-on, en effet, comme précédemment, en présence de l'hydrogène naissant, on obtient des résultats très-différents, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



Tandis que les éthers nitreux ordinaires peuvent être considérés comme des dérivés de l'alcool par la substitution de Az O^2 à H , ces derniers semblent dériver de l'hydrocarbure fondamental dans lequel 1 molécule d'hydrogène serait remplacée par 1 molécule de vapeur nitreuse, ce qu'on peut exprimer par les for-

mules suivantes :



On s'expliquerait, dès lors, très-bien la transformation de ces derniers en ammoniaques composées, sous l'influence de l'hydrogène naissant.

Ces produits, désignés sous les noms de *nitrométhane*, *nitréthane*, *nitropropane*, *nitramylane*, etc., ont un point d'ébullition beaucoup plus élevé que ceux des éthers nitreux normaux, ainsi qu'il résulte de la comparaison des tableaux suivants :

Éther nitreux méthylique..	Gazeux à la température ordinaire,	
» vinique.....	Bout à + 18°,	
» propylique...	» entre 42 et 44°,	
» amylique....	» à 95°.	
		Diff. entre le point d'ébull.
Nitrométhane...	Bout à 99°.....	}
Nitréthane.....	» à 113°.....	
Nitropropane...	» entre 125 et 127°.	
Nitrobutane....	» entre 137 et 139°.	
Nitramylane....	» vers 155°.....	
		14 à 15°.

En traitant de chaque alcool en particulier, nous ferons connaître les propriétés les plus saillantes de chacun de ces produits.

ALCOOLS DE LA PREMIÈRE FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.)(Hydrocarbure générateur : $C^{2m}H^{2m+2}$.)

§ 173. Indépendamment des isoméries que j'ai signalées, relativement à l'existence d'alcools primaires, secondaires et tertiaires, il en est d'autres plus délicates sur lesquelles je désire appeler votre attention.

On ne connaît jusqu'à présent, dans la première famille des alcools, que les deux premiers termes qui soient uniques; pour les autres, en ne considérant que les alcools primaires, c'est-à-dire ceux qui, sous des influences oxydantes, se changent en un acide qui renferme le même nombre d'atomes de carbone, il existe des isoméries plus ou moins nombreuses qu'il est facile de concevoir en songeant que, de même que pour les hydrocarbures, on peut considérer ces alcools primaires comme dérivant du premier terme de la série par la substitution de radicaux hydrocarbonés à l'un des équivalents d'hydrogène qu'il renferme.

Parmi ces alcools isomères, il en est un que quelques chimistes considèrent comme l'*alcool normal*, c'est celui dont non-seulement la molécule présente le maximum de stabilité, mais dont l'acide correspondant et les divers dérivés éthers présentent également la plus grande résistance à la décomposition.

Leur formation peut se réaliser à l'aide d'un procédé très-simple et très-général qu'on doit à MM. Lieben et Rossi, dont nous allons faire connaître le mécanisme.

Prenons l'alcool méthylique qui n'a pas d'isomères et qui constitue le premier terme de la série; opérons sa transformation en cyanure et faisons bouillir ce dernier avec de la potasse caustique: nous obtiendrons ainsi de l'acide acétique. Le sel de chaux de cet acide étant distillé molécule à molécule avec du formiate de chaux donnera naissance à de l'aldéhyde qu'on

transformera par hydrogénation en un alcool identique à celui que fournit la fermentation des liquides sucrés.

Cet alcool, transformé comme le précédent en cyanure, puis en acide propionique par l'action de la potasse, donnerait, par une série de transformations analogues à celles que nous venons de décrire, de l'aldéhyde propylique et par hydrogénation l'alcool correspondant.

De ce dernier, on ferait dériver un cyanure qu'on convertirait pareillement en acide, puis en aldéhyde et finalement en alcool butylique, et ainsi de suite en remontant les échelons supérieurs de la série.

Or, lorsqu'on compare les alcools obtenus par cette méthode à ceux qui prennent naissance dans l'acte de la fermentation, on constate qu'ils présentent, d'une part, des différences très-appreciables dans leur température d'ébullition qui est plus élevée, ainsi que celle de leurs divers dérivés étherés, et que, d'une autre part, ils résistent bien mieux aux actions décomposantes que les différents réactifs peuvent exercer sur eux.

Cela posé, nous allons aborder l'étude particulière de quelques-uns des termes de la première famille.

ESPRIT-DE-BOIS OU ALCOOL MÉTHYLIQUE. (Éq. = 32.)

§ 176. Le plus simple de ces composés, le plus important, celui qui forme la tête de cette curieuse série et dont la synthèse a été réalisée d'une manière si simple par M. Berthelot, en partant du gaz des marais, ainsi que je vous l'ai fait voir § 41, se rencontre parmi les produits nombreux de la distillation du bois, et c'est pour rappeler tout à la fois son origine et sa ressemblance si parfaite avec l'alcool qu'on l'a désigné sous le nom d'*esprit-de-bois* ou d'*alcool méthylique*. MM. Lieben et Rossi en ont pareillement opéré la synthèse en fixant de l'hydrogène naissant, à l'aide de l'amalgame de sodium, sur le liquide brut qui se forme dans la distillation du formiate de chaux, lequel renferme une assez forte proportion d'aldéhyde méthylique.

C'est par l'examen de ce composé que nous commencerons

l'étude des homologues de l'alcool, à laquelle nous consacrerons ce Chapitre tout entier.

§ 177. Ce corps, entrevu par Taylor dans l'acide pyroligneux, n'est bien connu que depuis l'important travail de MM. Dumas et Peligot.

Pour l'obtenir, on soumet à la distillation l'acide pyroligneux brut en ne recueillant que le premier cinquième. On distille ensuite ce produit en mettant de côté le premier quart, qu'on soumet à de nouvelles rectifications sur de la chaux vive.

Ainsi préparé, l'esprit-de-bois est très-impur. Indépendamment de quelques hydrocarbures très-volatils, il renferme de l'acétone, de l'acétate de méthyle, de la lignone, etc. Pour le débarrasser de ces diverses substances, on met à profit la combinaison que l'esprit-de-bois forme avec le chlorure de calcium et qu'une température de 100 degrés est incapable de détruire. A cet effet, on fait digérer pendant quelque temps l'esprit-de-bois sur du chlorure de calcium; après quoi le mélange est soumis à la température du bain-marie. L'esprit-de-bois reste en combinaison avec le chlorure de calcium, tandis que les produits qui l'accompagnent passent à la distillation en raison de leur volatilité. Verse-t-on maintenant de l'eau sur ce résidu, l'esprit-de-bois se sépare; on peut l'obtenir anhydre en le soumettant à des rectifications ménagées, puis en le distillant une dernière fois sur de la chaux-vive à la manière de l'alcool.

Néanmoins par cette méthode, quoique très-longue, on ne réussit jamais à 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 imaginé par M. Demondésir, qui consiste à agiter l'esprit-de-bois étendu d'eau préalablement avec le quart ou le cinquième de son volume d'huile d'olive, cette dernière s'emparant des matières huileuses et ne dissolvant pas sensiblement d'esprit-de-bois. Quelques distillations au bain-marie suivies d'une rectification sur de la chaux vive donnent de l'esprit-de-bois sensiblement pur.

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 oxalométhylé ou citrométhyl-

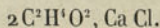
lique, substances qu'on peut faire cristalliser avec la plus grande facilité, puis à les décomposer par la potasse caustique.

§ 178. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur toute particulière, qui rappelle un peu celle de l'éther acétique. Il est complètement neutre aux papiers réactifs. Il bout à 66°,5 suivant MM. Dumas et Peligot, et suivant M. Linnemann à 66°,4 d'après M. Aimé Girard, enfin à 60 degrés d'après M. Delffs. Sa densité est égale à 0,978 à la température de 20 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 1,120. Il se mêle en toute proportion à l'eau sans se troubler, n'est pas coloré à froid par l'acide sulfurique concentré et ne forme pas de précipité noir avec les sels d'oxydure de mercure, phénomènes qu'il présente toujours lorsqu'il n'est pas entièrement pur. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue plus pâle que celle de l'alcool.

L'esprit-de-bois dissout une petite quantité de soufre et de phosphore. Il dissout un grand nombre de résines et pourrait, en raison de son prix moins élevé, remplacer l'alcool dans la préparation des vernis.

Il se mêle aisément avec l'alcool, l'éther et les huiles volatiles.

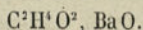
La solution du chlorure de calcium dans l'esprit-de-bois abandonne par l'évaporation des tables hexagones fort déliquescentes, dont la composition est exprimée par la formule



Les perchlorures de fer, d'antimoine et d'étain se combinent avec l'esprit-de-bois. Si l'on distille ces produits, on obtient du chlorure de méthyle, de l'oxyde de méthyle et, vers la fin, des hydrocarbures huileux; il reste finalement un résidu charbonneux.

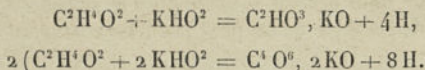
Il dissout la baryte caustique en grande quantité sans se colorer, à la température de l'ébullition; par le refroidissement, il se sépare une combinaison cristallisée.

Soumis à la distillation, ces cristaux commencent par dégager de l'esprit-de-bois, puis fondent et développent une huile, en laissant un mélange de charbon et de carbonate de baryte. Leur composition est exprimée par la formule

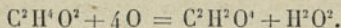


Il dissout de même les hydrates de potasse et de soude ; ces dissolutions se colorent à l'air.

Si l'on fait tomber de l'esprit-de-bois goutte à goutte sur de la chaux potassée maintenue entre 200 et 250 degrés, celui-ci se convertit tout entier en formiate en dégageant de l'hydrogène. Si l'on élève trop la température, il se produit en même temps de l'oxalate. Ces réactions s'expliquent facilement au moyen des équations suivantes :



L'esprit-de-bois pur se conserve sans altération au contact de l'air ; en présence du noir de platine, il en absorbe rapidement l'oxygène à la manière de l'alcool et se change en acide formique. Cette transformation s'explique au moyen de l'équation



Nous indiquerons le mode d'opération qui permet d'obtenir ce résultat lorsque nous parlerons de la transformation de l'alcool en acide acétique.

Le chlore agit vivement sur l'esprit-de-bois ; il se forme des composés nombreux examinés par M. Bouis, qui paraissent se rattacher à l'acétone.

Ces résultats, qui semblent assez bizarres, tiennent probablement à la présence d'une certaine quantité de cette substance dans l'esprit-de-bois soumis à l'expérience.

D'après M. Cloëz, il se formerait par l'action prolongée du chlore et du brome sur l'esprit-de-bois des composés auxquels il a donné les noms de *parachloralide* et de *parabromalide*, les considérant comme des isomères du chloral et du bromal. Ces composés, qu'on peut obtenir dans un état de pureté parfaite, ne seraient autres que de l'acétate de méthyle pentachloré et pentabromé. Ce dernier composé présenterait l'identité la plus complète avec le *bromoxaforme*, substance obtenue par M. Cahours au moyen de l'action réciproque du brome et des citrates alcalins.

Enfin, suivant M. Riche, en électrolysant un mélange d'acide

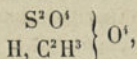
chlorhydrique et d'esprit-de-bois, on obtient une huile chlorée particulière.

Distillé sur du chlorure de chaux, l'esprit-de-bois donne du chloroforme. Un mélange d'esprit-de-bois, de potasse et de brome ou d'iode fournit également à la distillation du bromoforme ou de l'iodoforme.

L'acide azotique au maximum de concentration réagit avec une grande énergie sur l'esprit-de-bois ; des vapeurs nitreuses se dégagent, tandis qu'il passe à la distillation de l'acide formique et de l'azotate de méthyle qu'on peut condenser dans un récipient refroidi.

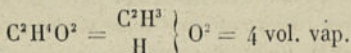
L'acide sulfurique concentré s'échauffe fortement dans son contact avec l'esprit-de-bois. Si, pour 1 partie de ce liquide, on emploie 3 ou 4 parties d'acide sulfurique, il se dégage un produit gazeux qui, par sa composition et ses propriétés, se rapproche de l'éther ordinaire ; c'est l'*éther méthylique*, dont la production s'opère, dans des circonstances toutes semblables à celles où nous verrons se former l'éther vinique. Si, pour 1 partie d'esprit-de-bois, on emploie 8 à 10 parties d'acide sulfurique, on obtient un liquide huileux, pesant : c'est le *sulfate de méthyle* ; il se dégage en même temps des gaz qui consistent en acide carbonique, acide sulfureux et oxyde de méthyle. Dans l'un ni l'autre de ces cas on ne voit apparaître l'hydrogène carboné C^2H^2 , l'homologue du gaz oléfiant.

Enfin l'acide sulfurique et l'esprit-de-bois sont-ils mêlés à froid, ils s'échauffent fortement par leur contact et produisent un acide correspondant à l'acide sulfovinique, dont la composition est représentée par la formule



et auquel, pour cette raison, on donne le nom d'*acide sulfométhylique*.

De nombreuses analyses exécutées sur l'esprit-de-bois conduisent pour la composition de ce produit à la formule



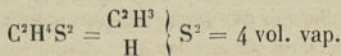
ALCOOL MÉTHYLIQUE SULFURÉ OU MERCAPTAN MÉTHYLIQUE.

(Éq. = 48.)

§ 179. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de sulfhydrate de potasse et d'un sulfométhylate alcalin employés en dissolutions concentrées, il se condense dans le récipient un produit très-volatil, d'odeur alliagée, qu'on purifie par des lavages à l'eau, la digestion sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification.

Ce produit ne diffère, au point de vue de la composition, de l'alcool méthylique, qu'en ce que tout l'oxygène de ce dernier est remplacé par du soufre, ce qui justifie son nom d'*alcool méthylique sulfuré*. Il réagit très-vivement sur l'oxyde rouge de mercure, en donnant naissance à une substance qui se présente sous la forme d'écaillés blanches nacrées : de là le nom de *mercaptan méthylique* par lequel on le désigne encore.

C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur est fétide. Sa dissolution alcoolique fait naître dans les solutions métalliques des précipités caractéristiques. La composition du mercaptan méthylique est représentée par la formule

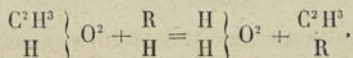


Éthers simples du méthyle.

Action des hydracides sur l'alcool méthylique.

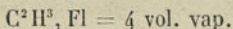
§ 180. Les hydracides réagissent sur l'esprit-de-bois comme sur les autres alcools ; ils déterminent la séparation d'une molécule d'eau et la formation d'un composé qu'on peut considérer comme dérivant de l'hydrocarbure fondamental, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par le radical de l'hy-

dracide qu'on fait intervenir. On obtient de la sorte une série de produits, désignés sous le nom d'*éthers simples*, que nous allons examiner et dont la formation peut être représentée par l'équation



FLUORURE DE MÉTHYLE. (Éq. = 425 ou 34.)

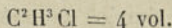
§ 181. Lorsqu'on distille un mélange d'acide sulfurique, de fluorure de potassium et d'esprit-de-bois, on obtient un gaz incolore doué d'une odeur éthérée fort agréable, dont la densité est de 1,186. La composition de ce produit est représentée par la formule



CHLORURE DE MÉTHYLE. (Éq. = 631,25, ou 50,5.)

§ 182. En substituant, dans l'expérience précédente, du sel marin au fluorure de potassium, il se développe un gaz qu'on peut facilement recueillir sur la cuve pneumatique en raison de sa faible solubilité dans l'eau. Ce liquide présente, en outre, l'avantage de retenir les impuretés que le gaz pourrait entraîner.

Ainsi préparé, c'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,736. L'eau en dissout environ 3 fois son volume; il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme bordée de vert. Sa composition est exprimée par la formule



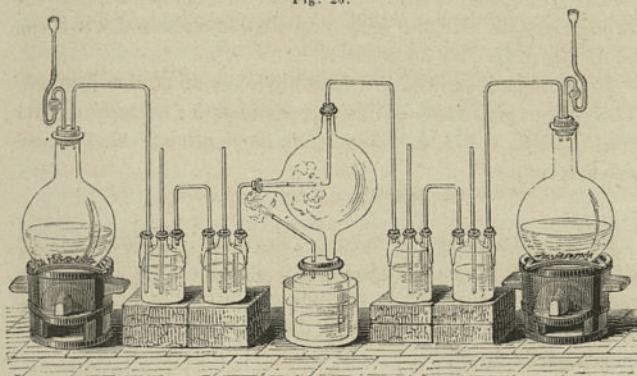
Le produit résultant du remplacement de 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de chlore dans le gaz des marais présente, ainsi que l'a reconnu M. Berthelot, l'identité la plus complète avec le chlorure de méthyle.

Ce gaz se décompose au contact des parois d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à un gaz carburé que MM. Dumas et Peligot consi-

dérèrent comme du méthylène, mais qui, suivant M. Perrot, serait un mélange de gaz des marais, d'éthylène, d'oxyde de carbone, d'acide chlorhydrique, etc.; il se forme, en outre, un dépôt de carbone.

Lorsqu'on le fait passer sur du phosphore de chaux à une température de 200 à 300 degrés, il donne naissance à plusieurs produits phosphorés observés par M. Paul Thenard. Le plus abondant est la *triméthylphosphine*, substance qui présente une

Fig. 25.



composition analogue à celle du phosphore gazeux d'hydrogène et sur laquelle nous reviendrons dans un chapitre spécial.

Le chlore l'attaque à la lumière diffuse, et mieux encore à la lumière solaire, en fournissant une série de produits dérivés par substitution, qu'on peut représenter par les formules suivantes :

Chlorure de méthyle monochloré. $C^2H^2Cl^2 = 4 \text{ v. vap.}$

Chlorure de méthyle bichloré; chloroforme. $C^2H Cl^3 = 4 \text{ v. vap.}$

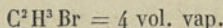
Chlor. de méthyle trichloré; chlor. de carb. $C^2 Cl^4 = 4 \text{ v. vap.}$

Ces produits peuvent s'obtenir à l'aide de l'appareil employé pour la chloruration de l'éther chlorhydrique (*fig. 25*).

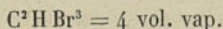
BROMURE DE MÉTHYLE. (Éq. = 1187,5 ou 95.)

§ 183. En distillant un mélange de 50 parties de brome, de 100 parties d'esprit-de-bois purifié et de 7 parties de phosphore qu'on ajoute successivement par fragments, et dirigeant les vapeurs dans un récipient refroidi, on obtient un liquide très-pesant, qui constitue le bromure de méthyle. Pour le purifier, on le lave avec de l'eau à 0 degré légèrement alcalisée, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille au bain-marie à une température de 25 à 30 degrés.

Ainsi préparé, le bromure de méthyle est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante et éthérée, bouillant à 13 degrés, dont la densité est de 1,664. La composition de ce produit est exprimée par la formule



En soumettant l'esprit-de-bois, l'alcool ou l'acétone à l'action simultanée du brome et de la potasse, on obtient un liquide très-pesant, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée, qu'on désigne sous le nom de *bromoforme*, et dont la composition est représentée par la formule



Ce produit se rattache, comme on le voit, au bromure de méthyle, dont il ne diffère qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de brome. Ce même produit peut s'obtenir également en distillant le bromal avec une dissolution de potasse, ou bien en faisant réagir le brome sur les citrates alcalins.

Lorsqu'on abandonne à la lumière du bromoforme mêlé de brome au contact d'une lessive étendue de potasse, on voit se déposer, au bout de quelque temps, des cristaux de *tétrabromure de carbone*. L'action est complète au bout de quelques jours lorsqu'on expose le mélange à l'action directe des rayons solaires : elle exige au moins un temps double à la lumière diffuse ; elle est complète dans l'obscurité.

IODURE DE MÉTHYLE. (Éq. = 142.)

§ 184. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation 1 partie de phosphore, 8 d'iode et 12 d'esprit-de-bois, et recueillant le produit dans un récipient refroidi. Le liquide condensé se compose d'esprit-de-bois et d'iodure de méthyle. On le purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur le chlorure de calcium et finalement par une rectification au bain-marie.

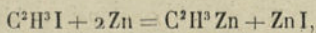
D'après M. Wauklyn, on se procurerait facilement de l'iodure de méthyle en traitant l'iodure de potassium par son poids d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique. En soumettant ce mélange à la distillation et recueillant les vapeurs dans un récipient qu'on a soin de refroidir, on obtient une grande quantité d'iodure de méthyle qu'on précipite par l'eau.

§ 185. L'iodure de méthyle est un liquide incolore, peu combustible, et répandant en brûlant d'abondantes vapeurs violettes d'iode. Sa densité est égale à 2,237 à 22 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,883. Il entre en ébullition à 43°,8, sous la pression de 0^m,750.

Le chlore l'attaque, en chasse l'iode et le convertit en chlorure de méthyle.

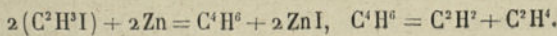
Le zinc métallique l'attaque également et d'une manière rapide à la température de 150 degrés lorsqu'on chauffe le mélange au bain d'huile dans des tubes fermés à la lampe. Il se produit une substance des plus remarquables, découverte par M. Frankland, et désignée par lui sous le nom de *zinc-méthyle*; on observe en outre la formation du méthyle, du gaz des marais et d'autres hydrocarbures.

La production de ces différents composés peut s'exprimer au moyen des équations suivantes :



Iodure de méthyle.

Zinc-méthyle.



Iodure de méthyle.

L'étain agit pareillement sur l'iodure de méthyle, à la température de 120 à 130 degrés, dans des tubes scellés à la lampe. On obtient dans ces conditions un liquide qui ne tarde pas à se concréter en une masse de cristaux magnifiques. Ce produit n'est autre que l'iodure d'un radical que nous désignerons sous le nom de *stanméthyle* et sur lequel je reviendrai plus tard.

La composition de ce radical est représentée par la formule



Il forme différents composés qu'on peut représenter par les formules

Iodure de stanméthyle.....	$C^2H^3Sn, I,$
Chlorure de stanméthyle.....	$C^2H^3Sn, Cl,$
Oxyde de stanméthyle.....	$C^2H^3Sn, O,$
Sulfate de stanméthyle.....	$C^2H^3Sn, O, SO^3,$
Azotate de stanméthyle.....	$C^2H^3Sn, O, Az O^5,$
.....

Le stanméthyle est en outre accompagné d'un second radical que je décrirai pareillement d'une manière détaillée dans un chapitre spécial.

Lorsqu'on expose au soleil un mélange d'iodure de méthyle et de mercure métallique, le volume de ce métal diminue d'une manière notable, et des cristaux blancs ne tardent pas à se déposer sur les parois du vase. Au bout d'une semaine, la liqueur se prend en une masse de paillettes qu'on purifie par des cristallisations dans l'éther. Ce produit, dont on doit la découverte à M. Frankland, est l'iodure d'un radical auquel il a donné le nom de *mercurio-méthyle*. Sa composition est exprimée par la formule



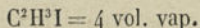
Ce radical forme une série de combinaisons binaires et salines parfaitement définies.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque attaque rapidement l'iodure de méthyle à la température de 100 degrés. Il se forme, d'après les expériences de M. Hofmann, une série d'ammoniaques

composées, sur lesquelles nous reviendrons quand nous nous occuperons de l'étude des bases organiques.

L'oxyde d'argent le convertit, d'après M. Wurtz, en oxyde de méthyle.

La composition de l'iodure de méthyle est représentée par la formule



§ 186. A l'iodure de méthyle se rattache un composé désigné sous le nom d'*iodoforme*, qui n'en diffère qu'en ce que 2 molécules d'hydrogène y sont remplacées par 2 molécules d'iode.

Ce produit s'obtient par l'action de l'iode et des alcalis caustiques ou carbonatés sur l'esprit-de-bois, l'alcool, l'éther, l'acétone, le sucre de canne, le glucose, la dextrine, etc. Les proportions les plus convenables pour la préparation de ce produit sont :

- 1 partie d'iode ;
- 2 parties de carbonate de soude cristallisé ;
- 1 partie d'alcool ;
- 10 parties d'eau.

On commence par faire dissoudre le carbonate dans l'eau, puis on ajoute l'alcool ; on chauffe le mélange à 60 ou 80 degrés, et l'on y projette l'iode par petites portions jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous et que la liqueur soit décolorée. L'iodoforme apparaît vers la fin et le dépôt augmente à mesure que la liqueur se refroidit. On filtre alors la liqueur ; on chauffe de nouveau l'eau mère à 80 degrés, et, après avoir fait dissoudre une proportion de carbonate de soude égale à la précédente et ajouté une nouvelle dose d'alcool, on fait passer un courant rapide de chlore, afin que par cette agitation continuelle l'iode, mis à nu, se mêle promptement au liquide. Lorsque l'opération est bien conduite, l'iode se trouvant en léger excès pendant toute sa durée, l'iodoforme se produit en abondance. Suivant M. Filhol, à qui l'on doit cette méthode, on peut substituer au carbonate de soude le borax ou le phosphate de soude ; mais ces sels donnent de moins bons résultats.

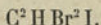
La composition de l'iodoforme est exprimée par la formule



Lorsqu'on distille ce corps avec du sublimé corrosif, il se dégage un liquide rouge foncé qu'une lessive de potasse décolore complètement. A l'état de pureté, c'est un liquide faiblement ambré qui prend à l'air une teinte rose. Il a pour formule



Le bromure de mercure se comporte de la même manière que le chlorure et donne un composé semblable

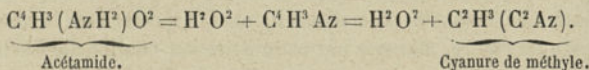


§ 187. De même qu'on connaît des composés qui dérivent du protylène (gaz des marais) par la substitution de 3 molécules de chlore, de brome ou d'iode à 3 molécules d'hydrogène, on pouvait aussi prévoir l'existence d'un composé dérivant du même hydrocarbure par la substitution de 3 molécules de cyanogène à 3 molécules d'hydrogène. C'est ce que l'expérience a confirmé pleinement, ainsi que nous le verrons § 190.

CYANURE DE MÉTHYLE. (Éq. = 41.)

§ 188. Le cyanure de méthyle s'obtient parfaitement pur, soit en faisant agir, suivant M. Gal, le chlorure de cyanogène sur le zinc méthyle, soit en distillant de l'acétamide sur l'acide phosphorique anhydre, d'après la méthode de MM. Dumas, Malaguti et Le Blanc.

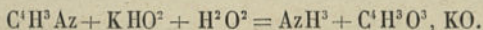
Sa production, au moyen de l'acétamide, s'explique facilement à l'aide de l'équation



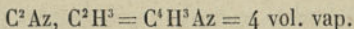
En raison de ce mode de formation, on le désigne sous le nom d'*acétonitrile*.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur cyanhydrique et aromatique, bouillant à la température de 77 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 1,45. Une dissolution concentrée de potasse l'attaque vivement à la température de l'ébullition; de l'ammoniaque se dégage en abondance, et l'on obtient un acétate

alcalin pour résidu. Cette réaction, analogue à celle que produit l'acide cyanhydrique, s'exprime au moyen de l'équation



La composition du cyanure de méthyle est exprimée par la formule

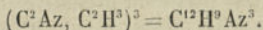


§ 189. Lorsqu'on remplace l'acétamide normale par les *acétamides mono, di et trichlorées*, elles se résolvent, en présence de l'acide phosphorique anhydre, en *acétonitriles mono, di et trichlorés*. Or, d'après une observation bien inattendue de M. Bisschopinck, ces trois produits, qui sont volatils et chez lesquels on constate les propriétés ordinaires des nitriles, offrent cette anomalie bien singulière de présenter des points d'ébullition d'autant plus bas que la quantité de chlore substituée à l'hydrogène est plus considérable; c'est ce qui résulte de l'inspection du tableau suivant :

	Formules.	Points d'ébullition.	
Acétonitrile.....	$C^2H^3, C^2Az,$	81	et 82
Acétonitrile monochloré..	$C^2H^2Cl, C^2Az,$	123	124
» dichloré.....	$C^2HCl^2, C^2Az,$	112	113
» trichloré....	$C^2Cl^3, C^2Az,$	83	84

On sait qu'en général, à mesure qu'on introduit du chlore par substitution dans une combinaison volatile, sa température d'ébullition croît à mesure que le chlore s'y accumule.

§ 190. D'après M. Bacyer, le cyanure de méthyle dans son contact avec le sodium éprouverait une modification semblable à celle qui se manifeste à l'égard du cyanure d'éthyle placé dans les mêmes circonstances; 3 molécules de ce composé se souderaient de manière à n'en former qu'une seule. Le composé qui prend ainsi naissance et qui présente des caractères basiques, de même que son homologue supérieur, a reçu le nom de *cyanméthine*. Sa composition est représentée par la formule



MÉTHYLCARBYLAMINE. (Éq. = 41.)

§ 191. La méthylcarbylamine, isomère de l'éther cyanhydrométhylque, s'obtient, suivant M. Gautier, en chauffant en vases clos à 120 degrés, pendant plusieurs heures, un mélange de cyanure d'argent et d'iodure de méthyle dans le rapport de 2 molécules du premier pour 1 molécule du second. Le mélange, devenu complètement solide après le refroidissement, est broyé, puis traité dans un matras par une dissolution de cyanure de potassium. Du cyanure double de potassium et d'argent prend naissance, tandis que la carbylamine mise en liberté vient nager à la surface.

Des lavages à l'eau salée, la dessiccation sur des fragments de chaux vive et la rectification fournissent un produit parfaitement pur.

Ainsi préparée, la méthylcarbylamine est un liquide incolore et très-mobile. Refroidie dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther, elle se concrète en un corps cristallin, blanc, opaque, fusible à -45 degrés. Quand elle est parfaitement pure, son odeur n'est pas très-désagréable : ses vapeurs produisent dans l'arrière-gorge une sensation d'amertume insupportable ; délayées dans beaucoup d'air, elles répandent une odeur phosphorée. Quand elle est impure, elle exhale une odeur des plus désagréables.

Sa densité est de 0,756 à 4 degrés. Elle bout à $59^{\circ},6$.

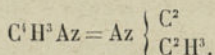
Au contact de l'eau froide, la méthylcarbylamine ne paraît pas éprouver d'altération appréciable. Peu sensible à 100 degrés, elle devient très-rapide à 180 degrés. Chauffée, en effet, avec ce liquide en tubes scellés, pendant 8 à 10 heures à cette température, elle disparaît complètement sans aucun dégagement de gaz en se transformant en formiate de méthylamine.

Les acides (hydracides et oxacides) s'unissent à la méthylcarbylamine en développant beaucoup de chaleur : aussi faut-il refroidir, afin de modérer l'action qui, trop brusque, amènerait la décomposition d'une partie du produit.

Par ébullition avec les acides hydratés, ce composé se double en acide formique et méthylamine.

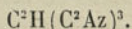
L'hydrogène naissant la transforme en diméthylamine, et les iodures alcooliques donnent naissance, dans leur contact avec elle, à des iodures de méthylcarbylammonium.

La composition de la méthylcarbylamine est représentée par la formule

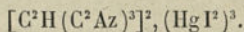


§ 192. Le chloroforme, en agissant en tubes scellés sur le cyanure de potassium en présence d'une petite quantité d'alcool, se change en *cyanoforme* et chlorure de potassium, si l'on a soin de maintenir le mélange à une température de 120 à 130 degrés. Le produit de la réaction étant repris par l'alcool anhydre et la solution étant soumise à une évaporation lente, le cyanoforme se sépare sous la forme de fines aiguilles d'un blanc jaunâtre.

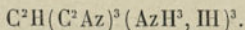
La composition de ce produit, entièrement semblable à celle du chloroforme, est représentée par la formule



Il possède une grande tendance à s'unir aux iodures. La combinaison du cyanoforme avec l'iodure de mercure s'obtient en chauffant en tubes scellés à 120 degrés, pendant plusieurs heures, un mélange de cyanure de mercure et d'iodoforme en présence de l'alcool. Le composé cristallisé qui se forme dans ces circonstances est représenté par la formule



Ce produit, traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne du sulfure de mercure et un composé cristallisable soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, d'où on peut le retirer sous la forme de petits cubes très-déliquescents. Cette combinaison est représentée par la formule



Le cyanoforme s'unirait également, suivant M. Pfankuch, à qui l'on doit ces observations, à plusieurs iodures avec lesquels il formerait des composés cristallisant généralement très-bien.

Éthers composés du méthyle.

Action des oxacides sur l'alcool méthylique.

Éthers à radicaux d'alcool.

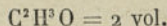
§ 193. L'action des oxacides sur l'alcool méthylique donne naissance à deux sortes de produits, qui résultent les uns de la substitution d'un radical d'alcool à la molécule d'hydrogène disponible dans cet alcool, les seconds de la substitution d'un radical d'acide à cette même molécule d'hydrogène. Nous examinerons en premier lieu les composés résultant de la substitution d'un radical d'alcool.

OXYDE DE MÉTHYLE. (Éq. = 46.)

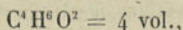
§ 194. Ce composé s'obtient en chauffant l'esprit-de-bois soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec un excès d'acide borique anhydre.

C'est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur poivrée, qu'un froid de moins de 16 degrés ne liquéfie pas. Il brûle avec une flamme pâle, analogue à celle de l'alcool. L'eau en dissout environ 37 fois son volume à la température ordinaire, et en acquiert l'odeur et la saveur. L'alcool et l'éther en dissolvent une plus forte proportion. L'acide sulfurique concentré le dissout également en grande quantité; de l'eau ajoutée à ce mélange en sépare la majeure partie du gaz. L'acide sulfurique anhydre l'absorbe en abondance, s'y combine et donne naissance à du sulfate de méthyle.

L'analyse assigne à ce produit la composition



Ce gaz offre, avec l'alcool, un remarquable exemple d'isomérie. Si l'on double, en effet, la formule précédente, on obtient



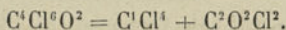
qui représente non-seulement la composition de l'alcool ordi-

naire, mais encore le même état de condensation; et cependant ces deux corps présentent d'énormes différences, tant au point de vue de leurs caractères physiques que de leurs propriétés chimiques. J'aurai l'occasion de vous signaler, dans les chapitres qui suivront, des exemples d'isomérisie plus curieux encore.

Le chlore agit vivement sur l'éther méthylique; les produits qui résultent de cette action varient suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou qu'on fait intervenir la lumière solaire. On obtient ainsi :

Point de départ.	C^2H^3O	= 2 vol.,
A la lumière diffuse. . .	C^2HCl^2O	= 2 vol.,
A la lumière solaire. . .	C^2Cl^3O	= 4 vol.

Le produit final présente ce résultat remarquable, que l'éther méthylique en se perchlorurant se scinde de manière à occuper un volume double. Peut-être se produit-il dans cette circonstance un dédoublement semblable à celui qu'on observe lorsqu'on soumet l'éther vinique perchloré à l'action de la chaleur, la molécule de ce composé se scindant en tétrachlorure de carbone et chlorure de carbonyle



La formation de l'oxyde de méthyle par l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'esprit-de-bois s'expliquant de la même manière que la formation de l'éther ordinaire par l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool, nous en ferons connaître la théorie à l'époque où nous nous occuperons de l'éthérification.

Éthers à radicaux d'acides monobasiques.

NITRATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 77.)

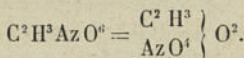
§ 195. Ce composé s'obtient en introduisant dans une cornue 50 grammes de nitre en poudre, auxquels on ajoute un mélange

de 100 grammes d'acide sulfurique concentré et 50 grammes d'esprit-de-bois. La chaleur qui se développe est suffisante pour que la réaction puisse s'accomplir d'elle-même d'une manière complète. Le produit distillé, lavé à l'eau, puis séché sur du chlorure de calcium, est finalement rectifié au bain-marie.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur faible et éthérée. Sa densité est de 1,182. La densité de sa vapeur est de 2,640. Il bout à 66 degrés. Il est neutre, et brûle avec une flamme jaune. Sa vapeur détone avec violence quand on la chauffe au-dessus de 150 degrés. Peu soluble dans l'eau, cet éther se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'esprit-de-bois.

Une dissolution alcoolique de potasse le convertit en azotate de potasse et en esprit-de-bois.

La composition de l'azotate de méthyle est exprimée par la formule



NITRITE DE MÉTHYLE. (Éq. = 61.)

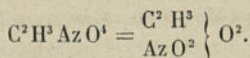
§ 196. Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique de concentration moyenne sur la brucine, on obtient, entre autres produits, un gaz brûlant avec une flamme jaunâtre que Gerhardt considéra comme de l'azotite de méthyle. Plusieurs chimistes ayant contesté la formation de ce composé dans les circonstances précédentes, M. Strec-ker reprit cette question et démontra péremptoirement, par l'isolement du produit, l'étude de ses propriétés et son analyse, qu'il constituait bien du nitrite de méthyle. Depuis, il a pu le préparer en quantités plus considérables et plus économiquement, en distillant un mélange d'esprit-de-bois, d'acide nitrique et de tournure de cuivre ou d'acide arsénieux.

Les vapeurs, après avoir traversé un flacon vide, puis une série de vases renfermant l'un de la potasse, le second du sulfate de protoxyde de fer, et s'être finalement desséchées par leur passage sur du chlorure de calcium fondu, viennent se condenser dans un flacon renfermant à une température de

— 30° à — 40°, au moyen d'un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace pilée.

C'est un gaz incolore dont la densité est de 0,991. Son odeur rappelle celle des pommes de reinette. Il bout vers — 6° à — 8°. Abandonné pendant plusieurs jours, dans un vase fermé, à une basse température avec une solution alcoolique de potasse, il laisse déposer des cristaux de nitrite.

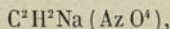
La composition du nitrite de méthyle est représentée par la formule



NITROMÉTHANE. (Éq. = 61.)

§ 197. Cet isomère du nitrite de méthyle s'obtient, soit d'après la méthode de MM. Meyer et Stuber, en faisant agir l'iodure de méthyle sur le nitrite d'argent desséché, soit en soumettant à la distillation, d'après M. Kolbe, un mélange de nitrite et de monochloracétate de potasse, dissous dans l'eau.

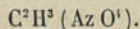
Ce composé se présente sous la forme d'une huile dense, d'une odeur particulière, bouillant à 99 degrés. De même que le nitréthane, il forme une combinaison sodée



peu soluble dans l'alcool et non déliquescente.

La solution aqueuse de ce produit donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc, avec le sublimé corrosif un précipité jaune, avec le nitrate d'oxydure de mercure un précipité noir, enfin avec le nitrate d'argent un précipité jaune qui noircit très-rapidement. Cette combinaison, de même que le nitréthane sodé, doit fournir par double décomposition une série de produits intéressants.

La composition du nitrométhane est représentée par la formule

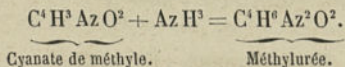


En remplaçant 1 molécule d'hydrogène dans ce composé par C²Az, on devrait obtenir ou l'acide fulminique, ou quelque isomère de ce

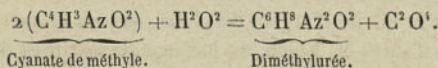
CYANATE DE MÉTHYLE ANORMAL. (Éq. = 57.)

§ 198. Le cyanate de méthyle, analogue au cyanate éthylique, se prépare en distillant le cyanate de potasse avec un méthylsulfate alcalin. Comme il se produit en même temps du cyanurate, on recourt à la distillation qui sépare le cyanate, celui-ci possédant une volatilité beaucoup plus grande.

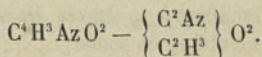
Le cyanate de méthyle est un liquide très-volatil, dont l'odeur est irritante. L'ammoniaque le transforme immédiatement en *méthylurée* :



L'eau le dédouble instantanément en *diméthylurée* et acide carbonique :



Sa composition est représentée par la formule



CYANATE DE MÉTHYLE NORMAL. (Éq. = 57.)

§ 199. Le produit dont nous venons de décrire la préparation et les propriétés n'est pas le véritable éther cyanométhylque, lequel, comme tous les éthers composés de la série du méthyle, devrait se dédoubler au contact des dissolutions alcalines en cyanate et en esprit-de-bois.

La production de ce composé a été réalisée postérieurement à celle du composé précédent par M. Cloëz, en faisant agir le chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool méthylique potassé.

C'est un liquide de couleur légèrement ambrée. Sa densité est de 1,175. Une dissolution aqueuse de potasse le dédouble en alcool méthylique et cyanate.

Éthers à radicaux d'acides bibasiques.

ACIDE MÉTHYLSULFUREUX ET MÉTHYLSULFITES.

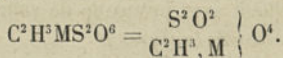
§ 200. Les acides sulfureux et sulfurique, étant bibasiques, devaient engendrer chacun par leur réaction sur l'esprit-de-bois, de même que sur ses différents congénères, deux éthers distincts, l'un acide et l'autre neutre, dont nous allons examiner le mode de formation et les propriétés.

ACIDE MÉTHYLSULFUREUX. (Éq. = 96.)

§ 201. L'acide méthylsulfureux, éther acide de l'acide sulfureux, s'obtient soit en faisant agir la pile sur l'acide trichlorométhylsulfureux, soit en traitant cet acide par l'amalgame de potassium. Il prend également naissance en traitant par l'acide azotique le mercaptan méthylique, le bisulfure ou le sulfocyanure de méthyle.

L'acide méthylsulfureux est un liquide épais, incolore, qui forme des sels parfaitement définis. Soumis à l'action de la chaleur, il brunit et se décompose vers 130 degrés.

Les méthylsulfites sont solubles et cristallisables. La calcination les décompose en charbon, sulfure, oxyde de carbone et gaz fétides qui contiennent du soufre. Ces sels sont représentés par la formule générale



Le sel de potasse cristallise en fibres soyeuses.

Ce sel, fort soluble dans l'eau, même froide, est insoluble dans l'alcool anhydre.

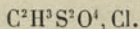
Le sel de baryte se présente sous la forme de tables rhomboïdales transparentes, inaltérables à l'air : l'alcool absolu le précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme de fines aiguilles.

Le sel de plomb cristallise en gros prismes rhomboïdaux, inal-

térables à l'air, possédant tout à la fois un goût acide et la saveur sucrée des sels de plomb.

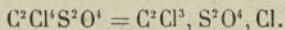
Le sel d'argent cristallise en feuillets minces, acides, doués d'une saveur métallique douceâtre, assez stables à la lumière. On peut porter la dissolution des divers méthylsulfites à la température de l'ébullition sans les décomposer.

§ 202. En faisant agir soit le perchlorure, soit l'oxychlorure de phosphore par petites portions sur l'acide méthylsulfureux, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, et soumettant ensuite le mélange à la distillation, on obtient finalement un liquide qui bout entre 150 et 153 degrés. Ce liquide, plus dense que l'eau et qui la décompose lentement en produisant de l'acide chlorhydrique et régénérant l'acide méthylsulfureux, n'est autre que le *chlorure méthylsulfureux*. Sa composition est exprimée par la formule



Ce liquide présente donc, à l'égard de l'acide méthylsulfureux, des relations analogues à celles que nous observerons plus tard entre le chlorure d'acétyle et l'acide acétique.

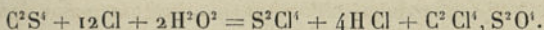
§ 203. On obtient un acide méthylsulfureux trichloré, ne différant du précédent que par la substitution de 3 équivalents de chlore à 3 équivalents d'hydrogène, en dissolvant dans la potasse le produit désigné fort improprement sous le nom de *sulfite de chlorure de carbone*. Ce produit, dont la formation fut signalée pour la première fois par Berzélius et Marcet, dans l'action réciproque du sulfure de carbone et du chlore humide, et que Kolbe étudia postérieurement avec beaucoup de soin, n'est autre que le *chlorure trichlorométhylsulfureux*



Il s'obtient commodément en introduisant dans un flacon d'une capacité de plusieurs litres un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse destiné à produire du chlore auquel on ajoute du sulfure de carbone. Le mélange étant abandonné au repos, dans un endroit frais, l'action s'achève presque complètement dans l'espace de quelques jours. Si l'on distille alors le

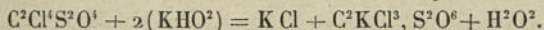
contenu du flacon en faisant arriver les produits de la distillation dans un récipient refroidi, il s'y condense d'abord du sulfure de carbone inaltéré, auquel succède bientôt le chlorure trichlorométhylsulfureux, qui se dépose en cristaux sur les parois.

La formation de ce produit s'explique facilement au moyen de l'équation



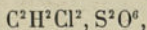
C'est un corps blanc, cristallisé, soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Il fond vers 35 degrés et bout à 170. Son odeur est pénétrante et provoque le larmolement; il présente l'aspect du camphre et se sublime, comme lui, sous la forme de petites tables rhomboédriques, lorsqu'on le conserve dans un flacon bouché.

En traitant par la potasse le composé précédent, il s'élimine du chlore à l'état de chlorure de potassium, et l'on obtient le sel de potasse de l'acide trichlorométhylsulfureux, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



Si, dans l'opération précédente, on remplace la potasse par la baryte, on obtient un sel très-bien cristallisé, qui, traité par l'acide sulfurique, permet d'isoler l'acide trichlorométhylsulfureux.

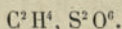
Ce produit, en présence de l'eau et du zinc, perd d'abord 1 équivalent de chlore, qu'il échange contre 1 équivalent d'hydrogène donnant naissance au composé



qui n'est autre que l'acide *dichlorométhylsulfureux*.

En faisant agir sur ce nouveau produit soit le zinc, soit un courant voltaïque, on peut éliminer successivement le chlore qu'il contient et le remplacer par de l'hydrogène pour donner naissance d'abord à l'acide *chlorométhylsulfureux*

et finalement à l'acide méthylsulfureux lui-même



§ 204. De même qu'on peut remplacer dans le protylène chaque équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de chlore, de même on peut supposer le remplacement de cet hydrogène par des radicaux composés.

Les différents éthers méthyliques peuvent à ce point de vue être considérés comme de semblables dérivés par substitution, nés du remplacement de 1 molécule d'hydrogène par le résidu de l'acide : telle on peut considérer la constitution de l'acide méthylsulfureux. Or, si l'on conçoit le remplacement successif de l'hydrogène, du protylène, par le résidu $S^2 HO^6$ de l'acide sulfureux, on aura la série des composés suivants :

$C^2 H^3 (S^2 HO^6)$,	Acide méthylsulfureux,
$C^2 H^2 (S^2 HO^6)^2$,	» diméthylsulfureux,
$C^2 H (S^2 HO^6)^3$,	» triméthylsulfureux,
$C^2 (S^2 HO^6)^4$,	» tétraméthylsulfureux,

dont la production des trois premiers a été réalisée, quant à présent, par l'expérience.

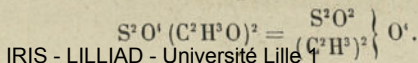
SULFITE DE MÉTHYLE. (Éq. = 110.)

§ 205. Ce composé s'obtient en faisant agir sur l'esprit-de-bois soit le sous-chlorure de soufre, soit le chlorure de thionyle.

C'est un liquide incolore, très-limpide, doué d'une odeur éthérée agréable ; il bout vers 122 degrés. Sa densité est de 1,046 à 16 degrés.

L'eau le dissout d'abord et le décompose graduellement ; la décomposition est plus rapide lorsqu'on remplace l'eau pure par une dissolution alcaline.

Sa composition est représentée par la formule



En faisant agir le chlorure éthylsulfureux sur l'alcool méthylique, on obtient un liquide très-mobile, d'une odeur éthérée, qui est un sulfite double de méthyle et d'éthyle.

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE. (Éq. = 112.)

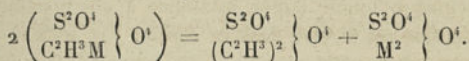
§ 206. Ce composé s'obtient facilement en mélangeant 1 partie d'esprit-de-bois avec 2 parties d'acide sulfurique au maximum de concentration; le mélange s'échauffe fortement et se prend quelquefois en une masse cristalline par l'évaporation spontanée. On l'obtient parfaitement pur en décomposant le sulfométhylate de baryte par une quantité calculée d'acide sulfurique.

Il prend encore naissance lorsqu'on abandonne une dissolution de sulfate de méthyle à l'évaporation spontanée.

Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores qui se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'eau. Ce produit s'altère facilement.

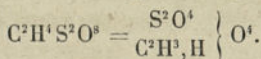
Les *sulfométhylates* sont très-solubles. Ceux qui sont à base d'alcali donnent à la distillation beaucoup de sulfate de méthyle et laissent un sulfate alcalin pour résidu.

C'est ce qu'exprime l'équation



On comprend dès lors qu'en distillant un sulfométhylate avec d'autres sels on puisse obtenir plusieurs éthers composés par double décomposition.

La composition de l'acide sulfométhylrique, entièrement analogue à celle de l'acide sulfovinique, est exprimée par la formule



SULFATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 126.)

§ 207. Ce composé prend naissance, soit par l'union directe de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de méthyle, soit par la distillation sèche des sulfométhylates.

Pour le préparer, MM. Dumas et Peligot conseillent de distiller 1 partie d'esprit-de-bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique fumant; bientôt il se condense dans le récipient un liquide oléagineux qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium, et finalement par une rectification sur de la baryte caustique.

Ainsi purifié, c'est une huile incolore, d'une odeur alliée et d'une densité de 1,324 à 21 degrés. Il bout à 188 degrés.

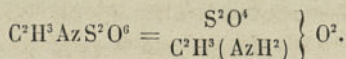
L'eau froide le décompose lentement; l'eau bouillante le convertit rapidement en esprit-de-bois et acide sulfométhylque. La potasse et la soude le décomposent à chaud en donnant naissance à des sulfates et régénérant de l'esprit-de-bois.

Distillé avec des chlorures alcalins, il donne des sulfates et du chlorure de méthyle. Avec les sulfures on obtient un résultat analogue: il se produit ici du sulfure de méthyle. Distillé avec du formiate, de l'acétate ou du benzoate de potasse, il donne du sulfate de potasse et des formiate, acétate ou benzoate de méthyle.

Quand on dirige un courant de gaz ammoniac sec dans du sulfate de méthyle, ce corps s'échauffe et se convertit en une masse cristalline et molle qui consiste en un mélange de *sulfométhylane* et de sulfate de méthyle inaltéré.

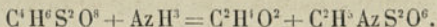
L'ammoniaque liquide donne naissance à des résultats identiques. L'action est si vive dans ce dernier cas, qu'une portion du mélange est souvent projetée hors du vase avec une sorte d'explosion. Le liquide qui résulte de cette réaction, entièrement miscible à l'eau, fournit par l'évaporation de grosses tables limpides très-déliquescentes.

La composition du sulfométhylane est exprimée par la formule

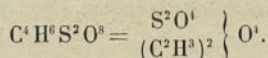


On peut dès lors considérer ce produit comme un éther composé formé par un acide amidé que nous désignerons sous le nom d'*acide sulfamique*.

La réaction s'explique au moyen de l'équation



La composition du sulfate de méthyle est représentée par la formule



Éthers dérivés d'acides tri et tétrabasiques.

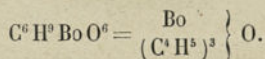
BORATES ET SILICATES DE MÉTHYLE.

§ 208. On connaît deux combinaisons étherées correspondant aux deux éthers boriques. La première s'obtient en faisant passer jusqu'à refus du chlorure de bore dans de l'esprit-de-bois anhydre ; le gaz est vivement absorbé, tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance.

Le liquide se sépare bientôt en deux couches ; on recueille la supérieure, puis on la rectifie au bain-marie.

Ce produit constitue une huile très-limpide, d'une densité de 0,955. La densité de sa vapeur est égale à 3,66. Il bout à 72 degrés. Son odeur pénétrante rappelle celle de l'esprit-de-bois.

Sa composition, analogue à celle de l'éther borique, est représentée par la formule



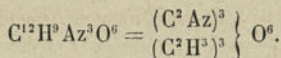
Lorsqu'on chauffe dans une cornue parties égales en poids d'esprit-de-bois anhydre et d'acide borique vitreux, le mélange s'échauffe d'une manière notable et laisse un résidu solide qui diffère considérablement du produit précédent et par les propriétés et par la composition.

Purifié par des dissolutions dans l'éther et par l'évaporation, c'est une matière molle susceptible d'être étirée en fils ; l'eau la décompose rapidement en régénérant de l'esprit-de-bois et de l'acide borique.

CYANURATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 171.)

§ 209. Le cyanurate de méthyle s'obtient par le même procédé que l'éther cyanurique, en remplaçant le sulfovinat de potasse par le méthylsulfate de la même base. Il se présente sous la forme de petits prismes incolores, fusibles vers 140 degrés, qui se volatilisent sans éprouver d'altération à 295 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,98.

La composition du cyanurate de méthyle est exprimée par la formule



§ 210. Par la réaction du chlorure de silicium sur l'esprit-de-bois anhydre, il se produit des combinaisons étherées qui correspondent aux éthers siliciques, que nous décrirons avec détails en traçant l'histoire de l'alcool.

**Éthers méthyliques à radicaux d'acides organiques
monobasiques.**

FORMIATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 60.)

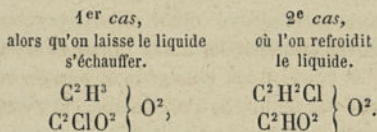
§ 211. Ce composé s'obtient en distillant un mélange de formiate de soude bien sec et de sulfate de méthyle; il reste pour résidu du sulfate de soude; le formiate de méthyle vient se condenser dans le récipient adapté à la cornue.

On le purifie en le séchant sur du chlorure de calcium, puis en le rectifiant au bain-marie.

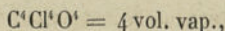
Le formiate de méthyle est un liquide incolore, très-fluide, plus léger que l'eau et très-volatil; il possède une odeur étherée très-agréable, et bout vers 36 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,084. Les lessives alcalines le convertissent rapide-

ment, à la température de l'ébullition, en formiate et esprit-de-bois.

Le chlore, en agissant sur le formiate de méthyle, donne naissance à des produits très-différents, suivant qu'on laisse la température s'élever ou qu'on refroidit avec soin le liquide, suivant aussi qu'on opère à la lumière diffuse ou qu'on fait intervenir la radiation solaire. C'est ainsi que, dans le premier cas, la substitution s'opérant dans le radical formyle, et dans le second, dans le radical méthyle, on a des produits très-distincts. Ces deux composés, très-différents, bien que de composition identique, peuvent se représenter par les formules :



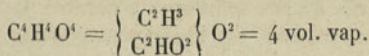
Lorsqu'on épuise l'action du chlore sur le formiate de méthyle soumis à l'action des rayons solaires, on obtient finalement un liquide incolore et limpide, bouillant entre 180 et 185 degrés, qui ne diffère de ce composé qu'en ce que la totalité de l'hydrogène qu'il renferme s'y trouve remplacée par du chlore. Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



et qui est polymère de l'acide chlorocarbonique (chlorure de carbonyle), se décompose partiellement vers 350 à 360 degrés, en donnant naissance à d'assez grandes quantités de ce produit.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque l'attaque instantanément à froid, en donnant naissance à de l'*acétamide trichlorée*.

La composition du formiate de méthyle est exprimée par la formule



ÉTHER FORMIQUE MONOCHLORÉ OU CHLOROCARBONATE
DE MÉTHYLE.

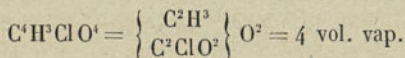
§ 212. Lorsqu'on fait arriver de l'esprit-de-bois dans un ballon rempli de gaz chloroxycarbonique, la température s'élève très-notablement et la réaction se termine en quelques instants.

Du contact de ces deux corps résultent un dégagement d'acide chlorhydrique et la formation d'un composé que l'eau sépare sous la forme d'une huile pesante qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur le chlorure de calcium et la rectification sur du massicot.

L'éther formique monochloré (éther chloroxycarbonique) est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur suffocante et qui irrite vivement les yeux. Il est entièrement neutre aux papiers réactifs. Sa densité est de 1,139 à 15 degrés. Sa densité de vapeur est représentée par le nombre 3,823.

Il bout à 94 degrés. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme bordée de vert. L'eau n'agit pas à froid sur cet éther; à chaud elle le décompose.

Sa composition est représentée par la formule



Dans l'action du chlore sur le formiate de méthyle, il se produit à la fois les deux isomères dont nous avons signalé plus haut la formation.

ACÉTATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 74.)

§ 213. On peut se procurer facilement ce produit en distillant 2 parties d'esprit-de-bois avec 1 partie d'acide acétique cristallisable et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le liquide condensé dans le récipient est abandonné pendant vingt-quatre heures sur du chlorure de calcium fondu, réduit en poudre; en agitant à plusieurs reprises le mélange, il se forme deux couches dont la supérieure est de l'acétate de méthyle impur. Pour

le purifier, on le distille d'abord sur de la chaux vive pour le dépouiller de l'acide sulfureux qu'il renferme toujours, puis sur du chlorure de calcium fondu pour le priver entièrement d'esprit-de-bois. On lui fait subir enfin une rectification.

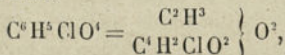
Ce produit se rencontre quelquefois en quantité notable dans l'esprit-de-bois du commerce.

C'est un liquide incolore doué d'une odeur qui rappelle celle de l'éther acétique. Sa densité est de 0,919. La densité de sa vapeur est de 2,570. Il bout entre 56 et 58 degrés. Les acides le décomposent rapidement; il en est de même des dissolutions alcalines, surtout à la température de l'ébullition: il se forme un acétate et de l'esprit-de-bois. L'ammoniaque le change en acétamide.

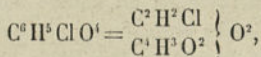
Le chlore, sous l'influence de la lumière, le transforme en une série de dérivés par substitution dont le dernier terme, qui ne renferme plus d'hydrogène, est parfaitement identique à celui qui prend naissance lorsqu'on épuise l'action du chlore au soleil sur son isomère, l'éther formique. Traité par l'ammoniaque, l'acétate de méthyle perchloré donne de la *chloracétamide*.

§ 214. Suivant qu'on fait agir le chlore sur l'acétate de méthyle en laissant la température s'élever et favorisant même la réaction par une élévation de température convenable, ou suivant qu'on refroidit avec soin ce liquide, on obtient des résultats très-différents. Dans le premier cas, la substitution se produit dans le radical acétyle, tandis que, dans le second, elle s'opère dans le radical méthyle.

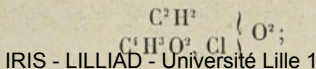
La constitution du produit formé dans le premier cas s'exprime dès lors par la formule



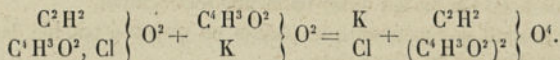
tandis que, dans le second, elle est représentée par la formule



qu'on peut écrire de la manière suivante :



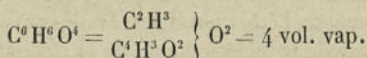
ce qui en ferait l'*acétochlorhydrine* du glycol méthylénique; si l'on chauffe en effet ce produit avec de l'acétate de potasse, on obtient le *diacétate méthylénique*, ainsi que l'exprime l'équation



Ce produit est très-probablement identique à l'acétate de méthylène obtenu par M. Boutlerow au moyen de l'acétate d'argent et de l'iodure de méthylène chauffés à 100 degrés en présence de l'acide acétique cristallisable.

Ces observations intéressantes, que l'on doit à M. L. Henry, se reproduiraient sans nul doute à l'égard des différents homologues de l'acétate de méthyle et fourniraient un moyen d'obtenir les différents éthers du glycol méthylénique appartenant à la série grasse.

La composition de l'acétate de méthyle est représentée par la formule



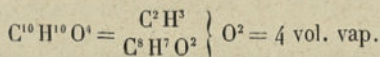
Il présente l'isomérisie la plus complète avec le formiate d'éthyle.

BUTYRATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 102.)

§ 215. Ce composé s'obtient en mettant en présence un mélange de 2 parties d'acide butyrique, 1 partie d'esprit-de-bois et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe fortement, et bientôt il se sépare deux couches dont la supérieure constitue le butyrate de méthyle impur. Pour le purifier, on le lave avec une dissolution de carbonate de soude, on le dessèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Le butyrate de méthyle est un liquide incolore, très-fluide, inflammable, dont l'odeur aromatique rappelle celle des pommes de reinette; l'eau le dissout en très-faible proportion; l'alcool, l'éther et l'esprit-de-bois le dissolvent en quantités considérables. Il bout à 102 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,52.

La composition du butyrate de méthyle est exprimée par la formule

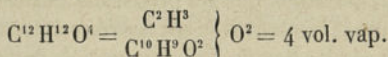


VALÉRATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 116.)

§ 216. Ce composé se prépare en soumettant à la distillation un mélange de 4 parties de valérate de soude avec 4 parties d'esprit-de-bois et 3 parties d'acide sulfurique concentré; le produit de la distillation est agité avec un lait de chaux; on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le distille en recueillant à part ce qui distille entre 114 et 116 degrés.

Le valérate de méthyle est une huile incolore, d'une densité de 0,887 à 15 degrés, dont l'odeur forte rappelle à la fois celle de l'esprit-de-bois et de la valériane.

Sa composition est exprimée par la formule

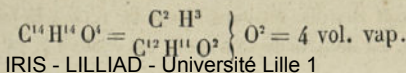


CAPROATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 130.)

§ 217. Si l'on dissout 2 parties d'acide caproïque dans 2 parties d'esprit-de-bois, qu'on ajoute au mélange 1 partie d'acide sulfurique concentré, puis qu'on chauffe légèrement, il se sépare une matière huileuse qui constitue le caproate de méthyle impur. Pour le purifier, on le lave à l'eau, chargée de carbonate de soude, puis à l'eau pure, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Le caproate de méthyle est une huile incolore, dont la densité est de 0,898 à 18 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,623. Il bout à 150 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

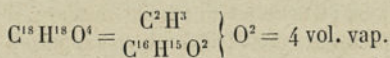


CAPRYLATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 158.)

§ 218. Ce composé se prépare en dissolvant 2 parties d'acide caprylique dans 2 parties d'esprit-de-bois, y ajoutant 1 partie d'acide sulfurique concentré et chauffant légèrement ; bientôt le caprylate de méthyle se sépare sous la forme d'un liquide huileux qu'on lave avec de l'eau légèrement alcalisée ; on le sèche ensuite sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

C'est une huile incolore et très-limpide, douée d'une odeur aromatique agréable. Sa densité à l'état liquide est de 0,882 ; à l'état de vapeur, elle est de 5,45. Il bout vers 196 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule



§ 219. Les différents acides du groupe formique placés dans les mêmes circonstances que les précédents donnent une série de composés qui présentent avec eux des ressemblances tellement parfaites qu'il serait superflu d'en donner ici la description.

BENZOATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 136.)

§ 220. Ce composé s'obtient en distillant un mélange de 2 parties d'acide benzoïque, 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit-de-bois. Le produit recueilli dans le récipient est traité par de l'eau légèrement alcalisée, séché sur du chlorure de calcium, puis soumis à la rectification. On peut l'obtenir également en distillant un mélange de sulfate de méthyle avec un benzoate alcalin. On le prépare enfin en faisant réagir du chlorure de benzoïle sur l'alcool méthylique.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur aromatique agréable. Insoluble dans l'eau, il se dissout avec facilité dans l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther.

Il bout à 198 degrés. Sa densité est de 1,10 à la température de 17 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,72. Il absorbe

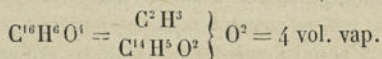
le chlore, surtout à l'aide de la chaleur, en donnant une forte proportion de chlorure de benzoïle.

Sa vapeur se décompose au rouge sombre en présence de la chaux vive; il se forme différents produits, au nombre desquels figure la benzine.

Une dissolution concentrée de potasse ou de soude l'altère rapidement à la température de l'ébullition; il se dégage de l'esprit-de-bois, tandis qu'on obtient un benzoate alcalin pour résidu.

L'ammoniaque le transforme en *benzamide* avec régénération d'esprit-de-bois.

La composition du benzoate de méthyle est exprimée par la formule



Les différents homologues de l'acide benzoïque étant soumis aux divers traitements que nous venons de passer en revue donneraient naissance à des produits entièrement semblables au benzoate de méthyle.

SALICYLATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 152.)

§ 221. Cet éther forme la plus grande partie d'une huile essentielle, désignée dans le commerce sous le nom d'*huile de Wintergreen*, laquelle s'extrait, par la distillation avec de l'eau, des fleurs d'une bruyère qui croit en abondance à la Nouvelle-Jersey, le *Gaultheria procumbens*. Cette essence renferme un carbure d'hydrogène huileux, isomère de l'essence de térébenthine, qu'on en sépare facilement par la rectification. A cet effet, on distille l'huile brute du commerce jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 222 degrés.

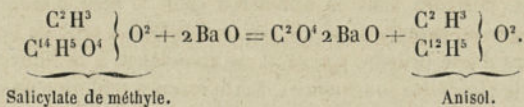
On peut obtenir artificiellement le salicylate de méthyle en distillant un mélange de 2 parties d'acide salicylique cristallisé, 2 parties d'esprit-de-bois et 1 partie d'acide sulfurique concentré, ou bien encore en faisant agir le chlorure de salicyle sur l'esprit-de-bois anhydre.

§ 222. Le salicylate de méthyle naturel ou artificiel jouit de propriétés identiques ; c'est un liquide incolore, d'une odeur forte et très-suave tout à la fois : aussi l'emploie-t-on dans la parfumerie. Sa densité est de 1,18 à 10 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,42. Il bout à 222 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution aqueuse prend une teinte violette très-riche par l'addition d'un sel de sesquioxyde de fer.

Agité à froid avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, il se prend en une masse cristallisée que l'eau dissout facilement ; un acide minéral ajouté à la liqueur en précipite le salicylate de méthyle intact, à moins que la température ne se soit élevée, ce qui ne manque pas d'arriver si l'on opère à la fois sur de trop grandes quantités de matière. Si l'on fait bouillir le salicylate de méthyle avec la dissolution alcaline, il se scinde immédiatement en alcool et en acide salicylique.

Distillé avec un excès de baryte anhydre, il se dédouble en acide carbonique et en phénate de méthyle ou *anisol*, composé qu'on obtient en plaçant dans les mêmes circonstances l'acide *anisique*, isomère du salicylate de méthyle et qui dérive de l'essence d'anis par l'action de substances qui abandonnent facilement de l'oxygène, telles que l'acide chromique, l'acide azotique étendu, etc. Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation



Le chlore et le brome agissent avec énergie sur le salicylate de méthyle et donnent naissance à de beaux produits cristallisés dérivés par substitution. L'iode se dissout dans le salicylate de méthyle sans réagir sur lui.

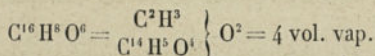
L'acide nitrique fumant le convertit en *nitrosalicylate* ou *indigotate* de méthyle. Employé en excès et à chaud, l'acide nitrique le convertit en acide picrique.

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement en donnant

de l'acide chlorhydrique, du chlorure de méthyle, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de salicyle.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le dissout à la longue et le transforme en alcool méthylique et en *salicylamide*.

La composition du salicylate de méthyle est représentée par la formule



Ce composé présente l'isomérisie la plus parfaite avec l'acide anisique, produit obtenu par l'action de l'acide azotique affaibli sur l'essence d'anis, dont nous étudierons plus loin le mode de production et les propriétés.

Nous avons en effet ici deux corps possédant non-seulement la même composition, mais un équivalent identique, doués de propriétés essentiellement différentes, présentant une constitution moléculaire entièrement distincte et se transformant, sous l'influence d'un même réactif, en un produit unique.

L'acide salicylique, quoique monobasique, étant diatomique, devait, à la manière de l'acide lactique, donner naissance à un salicylate diméthylique. C'est ce que l'expérience confirme pleinement. M. Cahours, à qui l'on doit les observations que nous venons de rapporter, s'est, en effet, procuré ce produit en chauffant le salicylate de méthyle potassé avec l'iodure de méthyle.

Éthers méthyliques à radicaux d'acides organiques bibasiques.

OXALATE DE MÉTHYLE. (Éq. = 118.)

§ 223. Ce composé s'obtient en distillant un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré, d'esprit-de-bois et d'acide oxalique cristallisé. Le produit qui se condense dans le récipient se prend en une masse de cristaux blancs, qu'on purifie en les exprimant entre des doubles de papier buvard et les distillant ensuite.

Cet éther, qui se présente sous la forme de magnifiques cris-

taux rhombiques, lorsqu'on l'obtient par l'évaporation spontanée d'une dissolution alcoolique, fond à 51 degrés et bout à 161.

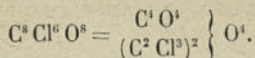
L'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent facilement. Le premier de ces liquides l'altère lentement à froid, rapidement à la température de l'ébullition; il se régénère, par la fixation de 2 molécules d'eau, de l'acide oxalique et de l'alcool méthylique.

Les dissolutions alcalines le détruisent plus rapidement encore. Une dissolution de potasse dans l'esprit-de-bois, employée en quantité insuffisante pour la saturation de l'acide oxalique, donne naissance à du *méthyloxalate*.

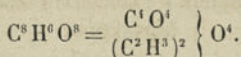
Il absorbe le gaz ammoniac sec en abondance et se transforme en une belle matière blanche cristallisée, qui correspond à l'éther oxamique formé dans les mêmes circonstances par l'action réciproque de l'éther oxalique et du gaz ammoniac: c'est l'*éther méthylloxamique*.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque se comporte de la même manière. Avec l'ammoniaque aqueuse on obtient de l'esprit-de-bois et de l'*oxamide*.

Le chlore engendre par son action sur l'oxalate de méthyle plusieurs dérivés chlorosubstitués dont le dernier, l'éther oxalométhylique perchloré, a pour formule



La composition de l'oxalate de méthyle est représentée par la formule



§ 224. Les homologues de l'acide oxalique donnent, sous la double influence de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique, une série d'homologues de l'oxalate de méthyle dont on peut facilement prévoir les propriétés. Nous allons procéder maintenant à l'étude des composés éthyliques, sur lesquels nous nous étendrons un peu plus longuement.

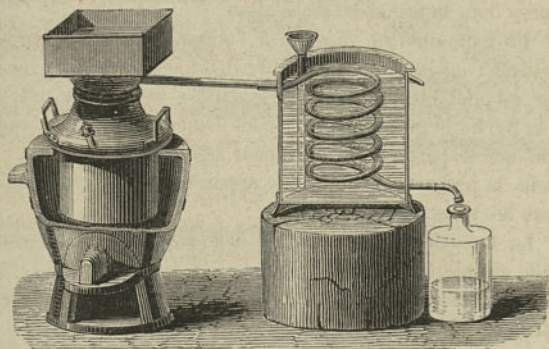
ALCOOL.

(Éq. = 46.)

§ 223. La découverte de l'alcool date de plusieurs siècles ; on l'attribue généralement à Arnaud de Villeneuve, célèbre alchimiste qui vivait à Montpellier vers 1300.

Ce produit peut s'extraire, à l'aide de divers procédés, des différentes liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique.

Fig. 26.



Les différents appareils distillatoires employés à son extraction se composent dans leur plus grande simplicité de quatre parties, savoir : la cucurbite (*fig. 26*), le chapiteau, le réfrigérant, enfin le récipient dans lequel viennent se rendre les produits de la distillation. On ne saurait toutefois dégager de cette façon tout l'alcool qu'à la condition de porter le liquide jusqu'à la température de l'ébullition de l'eau, ce qui donnerait nécessairement un alcool trop faible et nécessiterait par suite plusieurs distillations successives.

Les appareils à l'aide desquels on peut obtenir par une seule distillation de l'alcool concentré, quelle que soit leur disposition,

présentent cela de commun que les vapeurs, qui sont des mélanges d'alcool et d'eau, doivent s'enrichir de plus en plus en alcool, jusqu'à ce qu'ayant acquis le degré qu'on veut obtenir elles viennent se condenser dans le réfrigérant.

On peut à cet effet opérer de deux manières :

1° En faisant passer à plusieurs reprises, d'après Ed. Adam, le mélange des vapeurs émanées de la cucurbite à travers des liquides alcooliques provenant de la condensation des vapeurs dégagées au commencement de l'opération. La température s'élevant progressivement par suite de l'arrivée continue des vapeurs, il se produit une nouvelle distillation dans laquelle se forment des vapeurs plus riches en alcool que celles qui se sont formées dans la première distillation.

2° En exposant les vapeurs à l'action des parois froides de l'appareil : au moyen d'un refroidissement réglé convenablement, on peut décomposer le mélange des vapeurs de telle sorte que la partie la plus riche en alcool demeure à l'état de vapeur, tandis que la partie riche en vapeur aqueuse se condense.

Dans la plupart des nouveaux appareils distillatoires, on distingue les trois parties suivantes :

1° La cucurbite ou chaudière, dans laquelle on introduit le liquide alcoolique à distiller ;

2° Deux réfrigérants, dont l'un sert de rectificateur, tandis que l'autre complète la condensation du produit rectifié.

3° Un déphlegmateur, dans lequel le mélange des vapeurs se décompose en une partie très-aqueuse qui retourne à la cucurbite, et en une seconde qui reste à l'état de vapeur et vient se rendre dans le réfrigérant où elle se condense.

§ 226. On emploie dans les arts un assez grand nombre d'appareils construits sur ce principe, que nous ne saurions passer en revue sans nous laisser entraîner trop loin.

Nous nous bornerons à décrire ici sommairement, en premier lieu, l'appareil imaginé par M. Laugier, qui n'est autre que celui de Cellier-Blumenthal présentant une disposition plus simple ; puis ensuite je vous ferai connaître l'appareil de M. Champonnois.

L'appareil Laugier (*fig.* 27 et 28) se compose de quatre vases,
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

savoir : deux chaudières, un rectificateur et un serpentín. La

Fig. 27.

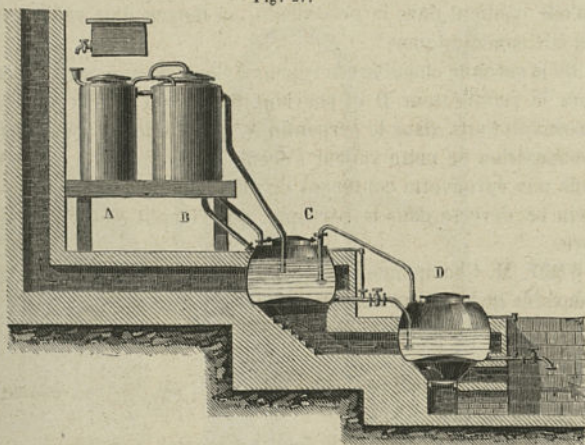
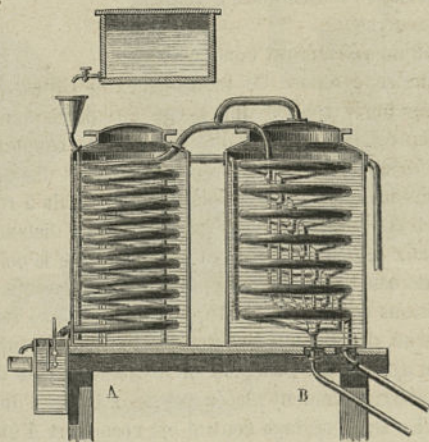


Fig. 28.



première chaudière D est montée sur un foyer dont la flamme
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

perdue passe par des carneaux sous la seconde chaudière C; cette dernière, étant plus élevée, permet de verser le liquide qu'elle contient dans la précédente, au moyen d'un robinet qui les fait communiquer.

De la seconde chaudière la vapeur s'élève, au moyen d'un tube, vers le rectificateur B et parvient finalement, après plusieurs circonvolutions, dans le serpentín A. Le liquide provenant de la condensation de cette vapeur s'écoule par le bout du serpentín dans une éprouvette contenant un alcoomètre, et dont le trop-plein se déverse dans la barrique, qui s'emplit au fur et à mesure.

§ 227. M. Champonnois, à qui l'industrie de la distillation est redevable de tant d'améliorations, a, de son côté, modifié de la manière la plus heureuse les appareils à colonne et à distillation continue.

L'appareil imaginé par cet industriel (*fig.* 29) se compose de quatre parties, savoir :

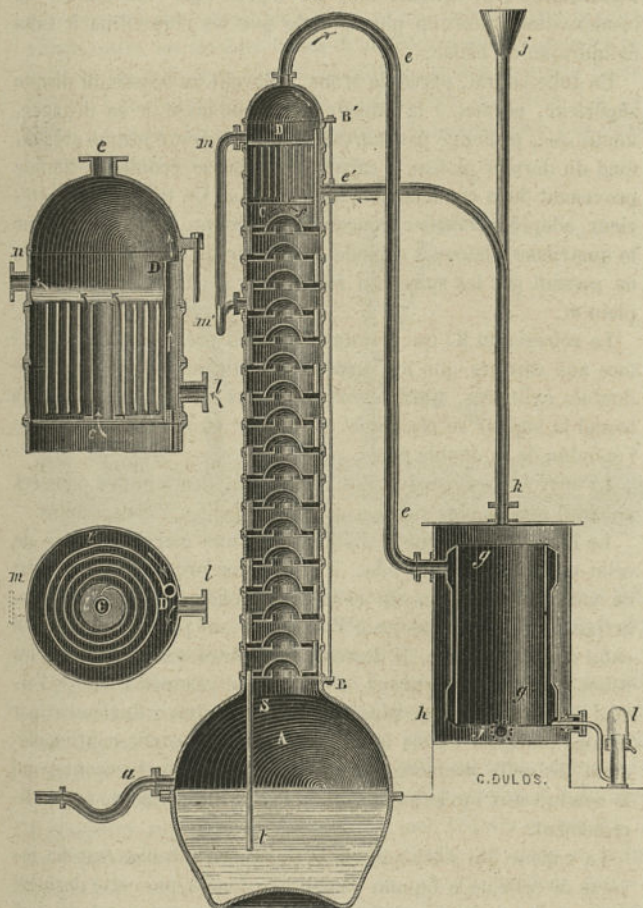
- 1° D'une chaudière dont le fond est bombé en dedans;
- 2° D'une colonne disposée au-dessus de la chaudière et renfermant dix-sept rectificateurs à calotte;
- 3° D'un analyseur;
- 4° Enfin d'un réfrigérant condensateur.

La colonne se compose de tronçons cylindriques présentant chacun à ses bords renflés une gorge circulaire dans laquelle s'engage une corde composée d'étoupes et de caoutchouc vulcanisé qui forme un joint hermétiquement clos dès qu'on vient à serrer tous les tronçons à la fois, résultat facile à réaliser, au moyen de trois tringles en fer placées à des distances égales entre les deux brides inférieure et supérieure de la colonne.

Chacun de ces tronçons présentant des dimensions égales et des dispositions semblables porte, engagé dans une rainure circulaire interne, des disques percés d'une large ouverture centrale garnie d'un ajutage un peu plus élevé que les tubes trop-pleins verticaux, alternativement placés aux deux bouts d'un diamètre du cercle. Le large ajutage central est recouvert d'une capsule renversée dont les bords descendent de 1 centimètre au-dessous du niveau du bord de l'ajutage et forcent la vapeur qui s'élève

à barboter dans le liquide en déplaçant à peu près $\frac{1}{2}$ centimètre de hauteur de ce dernier.

Fig. 29.



Vers le haut de la colonne est fixé, par un disque inférieur engagé dans la rainure, un nouveau réfrigérant.

Ce dernier, qui constitue l'analyseur, se compose de lames contournées en spirales, ne laissant entre elles qu'un intervalle de 1 centimètre, présentant dans un espace égal une surface de condensation beaucoup plus grande que les serpentins à tube cylindrique en hélice.

Un tube latéral, percé de trous, s'élevant au-dessus du disque supérieur, permet à la vapeur non condensée de se dégager, tandis que, prolongé par son extrémité inférieure jusque près du fond du dernier plateau à capsule, il y laisse écouler le liquide provenant de la condensation de la vapeur. Un tube latéral extérieur, adapté au dernier tronçon de la colonne, sert à amener sur le quatrième plateau à capsule la liqueur alcoolique réchauffée en passant par les spires du réfrigérant et sortant par le trop-plein *m*.

Le réfrigérant *KJ* qui termine l'appareil présente plus de surface aux vapeurs que les serpentins ordinaires étant formé de doubles cylindres, qui laissent entre eux un espace libre dans lequel la vapeur se répand et se trouve en contact avec toute l'étendue de la double paroi.

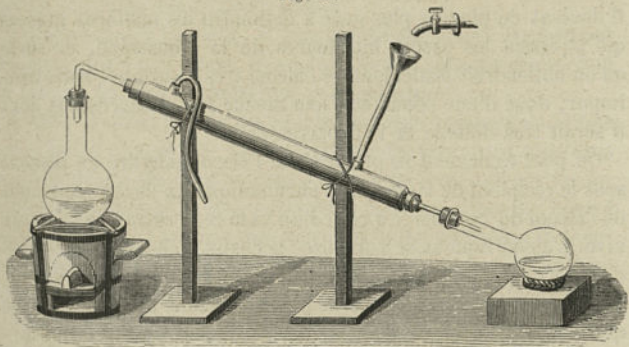
La marche progressive des vapeurs et des liquides dans cet appareil est des plus simples et des plus faciles à comprendre.

Le liquide alcoolique à distiller suit une marche inverse de celle de la vapeur. En effet, il entre avec pression par le tube en entonnoir *J* au bas du réfrigérant condensateur, s'y élève, arrive à l'aide du tube *ee* à l'analyseur, le parcourt et tombe enfin dans la colonne. Il descend de plateau en plateau par les tubes trop-pleins verticaux, s'y dépouille graduellement de l'alcool en s'échauffant de plus en plus, puis arrive finalement par le tube plongeur *t* dans la chaudière *A*, pour sortir continuellement de cette dernière par un tube trop-plein horizontal qui le conduit aux cuiviers macérateurs, soit directement, soit indirectement.

La vapeur qui s'échappe de la chaudière suit une marche inverse de celle de la liqueur alcoolique; tandis que cette dernière descend, la première s'élève de plateau en plateau, barbotant dans chacun d'eux sous les bords dentés de la capsule renversée. Elle arrive de la sorte au-dessus du dernier plateau supérieur

et s'engage dans le tube central du réfrigérant dont elle suit les spires du centre à la circonférence. De là elle sort par un tube latéral pour se répandre dans l'espace D sous la coupole, s'élève et redescend par le tube en siphon *ce* qui l'amène dans le réfrigérant entre les doubles lames cylindriques extérieurement refroidies par la liqueur alcoolique qui les entoure de toutes parts. L'alcool liquide résultant de la condensation complète des vapeurs s'écoule alors par le trop-plein de l'éprouvette I et vient se rendre dans un réservoir spécial.

Fig. 30.



Cet appareil, qui est des plus simples, est employé très-fréquemment dans l'industrie agricole pour extraire l'alcool des vins et des diverses liqueurs fermentées.

§ 228. L'alcool qu'on obtient à l'aide des différents appareils de distillation renferme une assez forte proportion d'eau ; pour l'en dépouiller complètement, et le ramener à l'état d'alcool anhydre, il est nécessaire de lui faire subir certains traitements.

Le procédé le plus simple et le plus usité consiste à le rectifier à plusieurs reprises sur de la chaux vive réduite en poudre. A cet effet, on introduit l'alcool avec la chaux vive dans un ballon (*fig. 30*), on laisse les matières en contact pendant douze à vingt-quatre heures, puis on distille au bain-marie. En répétant à deux ou trois reprises ce traitement, on obtient de l'alcool parfaitement anhydre.

On a tenté de remplacer la chaux par d'autres substances avides d'eau, telles que le carbonate de potasse sec, l'acétate de potasse fondu; mais cette substitution, plus coûteuse, n'a pas fourni de meilleurs résultats.

Lorsqu'on place de l'alcool étendu d'eau dans une membrane animale, une vessie par exemple, l'eau traverse graduellement la membrane et vient s'évaporer à la surface, tandis que l'alcool se concentre.

Ce mode de concentration, quoique fort simple, ne saurait cependant être employé; en effet, à mesure que l'alcool s'enrichit, il devient de plus en plus apte à dissoudre les matières grasses qui tapissent les parois intérieures de la membrane, de sorte qu'on obtiendrait finalement de l'alcool très-concentré, mais très-impur, doué d'une odeur et d'une saveur fort désagréables dont il serait très-difficile de le débarrasser.

On peut également se procurer de l'alcool anhydre en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un flacon contenant de l'alcool du commerce à côté d'un vase renfermant de la chaux vive. L'alcool aqueux se volatilise; la chaux, substance très-avide d'eau, s'empare de la vapeur aqueuse, mais non de la vapeur alcoolique pour laquelle elle ne possède aucune affinité. Une fois que l'espace est saturé de cette dernière, il ne saurait s'en former de nouvelle, tandis qu'il se produit incessamment de la vapeur d'eau, la chaux jouissant de la propriété de l'absorber au fur et à mesure de sa production.

Cette méthode fort simple permet donc d'obtenir facilement de l'alcool anhydre, mais elle ne présente aucun intérêt au point de vue industriel.

§ 229. Il est important de pouvoir reconnaître si de l'alcool vendu pour anhydre ne renfermerait pas encore quelques traces d'eau. On y peut parvenir à l'aide de quelques procédés fort simples; je me bornerai à indiquer les deux suivants :

Le premier, dû à M. Cassoria, repose sur la propriété que possède le sulfate de cuivre, qui est blanc lorsqu'il est entièrement desséché, de prendre une couleur bleue dès qu'on le met en présence d'une très-petite quantité d'eau. On conçoit dès lors qu'il suffira d'introduire, dans un flacon renfermant de l'alcool,

du sulfate de cuivre anhydre en poudre. Si l'alcool est entièrement privé d'eau, rien ne se manifestera, tandis que la coloration bleue se développera pour peu qu'il renferme de petites quantités de ce liquide.

L'alcool absolu dissout à froid environ 8 à 10 pour 100 de son poids de baryte anhydre en engendrant, suivant M. Berthelot, un composé correspondant à l'éthylate de potasse. Verse-t-on une goutte d'eau dans cette dissolution, elle se trouble immédiatement par suite de la formation d'un hydrate de baryte qui est insoluble dans l'alcool absolu.

On conçoit dès lors que, si l'on ajoute de l'alcool renfermant des quantités d'eau même très-minimes à la solution d'alcoolate de baryte, un trouble immédiat se manifestera.

§ 230. L'alcool pur est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur faible et agréable, mais enivrante. Sa saveur est caustique et brûlante, ce qui tient à ce qu'il enlève de l'eau aux parties vivantes et molles avec lesquelles on le met en contact. Injecté dans les veines, il produit une mort subite en coagulant le sang; introduit dans l'estomac en quantité notable, il occasionne également la mort.

Cette propriété de coaguler les substances de nature albumineuse le rend d'un emploi précieux pour la conservation des préparations anatomiques.

La densité de l'alcool est égale à 0,795 à la température de 15 degrés. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleuâtre peu éclairante.

On n'a pu jusqu'à présent solidifier l'alcool, même sous l'influence d'un froid de -90° . Dans ces circonstances, il acquiert une certaine viscosité.

L'alcool bout à $78^{\circ},5$. La densité de sa vapeur est égale à 1,601.

A une température élevée, la vapeur d'alcool se décompose en donnant naissance à des produits nombreux.

Cette vapeur, mêlée d'oxygène dans les rapports de 1 à 3, détone avec violence quand on fait traverser le mélange par une étincelle électrique. Il se produit de l'acide carbonique et de l'eau.

Abandonné au contact de l'air dans un vase mal fermé, l'alcool en absorbe très-lentement l'oxygène à la température or-

dinaire et s'acidifie d'autant plus facilement qu'il est plus étendu.

Met-on en présence de ce mélange d'alcool et d'air du noir de platine, des corps poreux, des substances azotées en décomposition, bientôt on voit cet alcool fixer l'oxygène de l'atmosphère et se transformer successivement en aldéhyde et en acide acétique, ainsi que l'expriment les formules suivantes :

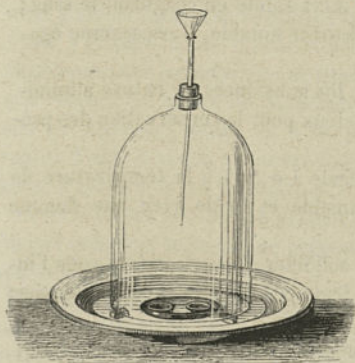
Alcool.....	$C^4H^6O^2$,
Aldéhyde.....	$C^4H^4O^2$,
Acide acétique.....	$C^4H^4O^4$.

On voit par là que le tiers de l'hydrogène de l'alcool s'oxyde d'abord et s'élimine sous forme d'eau, tandis qu'en second lieu l'oxygène se fixe sur la molécule modifiée.

Pour opérer ces transformations de l'alcool d'une manière commode, on peut opérer de la manière suivante :

On dispose sur une assiette et en son centre (fig. 31) une

Fig. 31.



petite soucoupe dans laquelle on place des verres de montres renfermant du noir de platine. L'expérience étant disposée de la sorte, on recouvre l'assiette d'une cloche de verre munie d'une ouverture supérieure dans laquelle on engage par l'intermédiaire d'un bouchon un tube à entonnoir terminé en pointe effilée, par lequel on fait tomber de l'alcool goutte à goutte sur

le platine divisé. La cloche ne repose pas directement sur l'assiette, mais bien sur des bouchons, ce qui permet le renouvellement de l'air. On voit bientôt des vapeurs se condenser sur les parois intérieures de la cloche, y ruisseler et se réunir sur l'assiette en une couche dont l'épaisseur augmente graduellement. Ce liquide, doué d'une acidité très-forte, est complexe et renferme, outre de

l'acide acétique, une certaine quantité d'*aldéhyde* et d'*acétal*. Lorsqu'on oxyde l'alcool sur une grande échelle, comme dans la fabrication du vinaigre, on trouve parfois à ce liquide une saveur et une odeur particulières dues à la présence de ces produits.

On peut encore mettre en évidence cette combustion lente de l'alcool au contact de l'air en opérant de la manière suivante :

On introduit dans l'axe de la mèche d'une lampe à alcool l'extrémité d'une spirale de platine qui s'élève de quelques centimètres au-dessus de la mèche ; celle-ci étant allumée et la spirale portée au rouge, on souffle avec précaution pour éteindre la flamme sans refroidir la spirale, qui demeure incandescente par suite de la chaleur que développe la combustion continue de la vapeur alcoolique aux dépens de l'oxygène qu'elle rencontre au contact du métal échauffé.

Fig. 32.

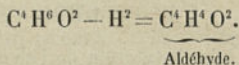


Il se forme également dans cette expérience, qu'on désigne sous le nom d'*expérience de la lampe sans flamme* (fig. 32), une quantité considérable d'*aldéhyde*. Cette même *aldéhyde* paraît encore prendre naissance lorsqu'on laisse tomber de l'alcool goutte à goutte sur une surface dont la température est portée à 300 degrés environ.

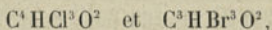
L'hydrogène, l'azote, le carbone, le bore, le silicium, etc., n'exercent aucune action sur l'alcool.

Ce liquide dissout un peu de soufre et de phosphore.

Le chlore et le brome altèrent profondément l'alcool. Ce produit, en perdant une certaine portion d'hydrogène sans rien gagner, se change d'abord en *aldéhyde*. En effet on a



En continuant l'action du chlore et du brome, on obtient du *chloral* et du *bromal*, représentés par les formules

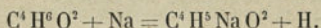
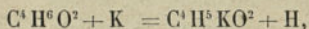


qui dérivent, comme on le voit, de l'*aldéhyde* par la substitu-

tion de 3 molécules de chlore ou de brome à 3 molécules d'hydrogène.

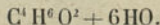
L'iode doit donner des résultats semblables ; néanmoins on ne connaît pas l'iodal.

Lorsqu'on laisse tomber un globule de potassium ou de sodium dans l'alcool anhydre, une action très-vive se manifeste, et l'on observe un dégagement très-abondant de gaz hydrogène. Par le refroidissement, on obtient une masse incolore cristallisée, dont la composition ne diffère de celle de l'alcool normal qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de potassium ou de sodium. Ces réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :



§ 231. L'alcool a beaucoup d'affinité pour l'eau, aussi constate-t-on dans le mélange de ces deux liquides un dégagement de chaleur très-appreciable. Un phénomène inverse se produit lorsqu'on remplace l'eau liquide par de la glace pilée ou mieux par de la neige. Lorsqu'on mêle, par exemple, de l'alcool anhydre à zéro avec de la neige également à zéro, la température peut s'abaisser jusqu'à -37 degrés, si la quantité de neige employée excède un peu celle que l'alcool peut fondre.

Quand on verse peu à peu de l'eau dans de l'alcool anhydre, il se produit une contraction qui augmente graduellement, jusqu'à ce que le mélange se trouve composé de 100 parties d'alcool et de 116,23 parties d'eau, ce qui correspond à un hydrate représenté par la formule



Lorsqu'on soumet à la distillation de l'alcool étendu, les premiers produits condensés sont toujours les plus riches en alcool, et la température à laquelle la liqueur bout s'élève graduellement.

§ 232. On donne le nom d'*eaux-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent environ parties égales de ces deux liquides, tandis qu'on désigne sous le nom d'*esprits* des mélanges qui renferment une plus forte proportion d'alcool absolu.

La richesse d'un esprit s'apprécie toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il renferme : il n'en est pas de même d'une eau-de-vie, sa valeur vénale dépendant de deux éléments, savoir : son origine et son ancienneté.

Pour déterminer la teneur en alcool absolu d'un alcool commercial, on se sert de l'alcoomètre de Gay-Lussac, ou alcoomètre centésimal, cet instrument permettant d'exprimer immédiatement la quantité d'alcool réel que contient la liqueur. L'expérience doit être faite à 15 degrés ; si la liqueur ne possède pas cette température, on l'y ramène facilement en l'échauffant ou la refroidissant. Du reste, M. Gay-Lussac a construit des Tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

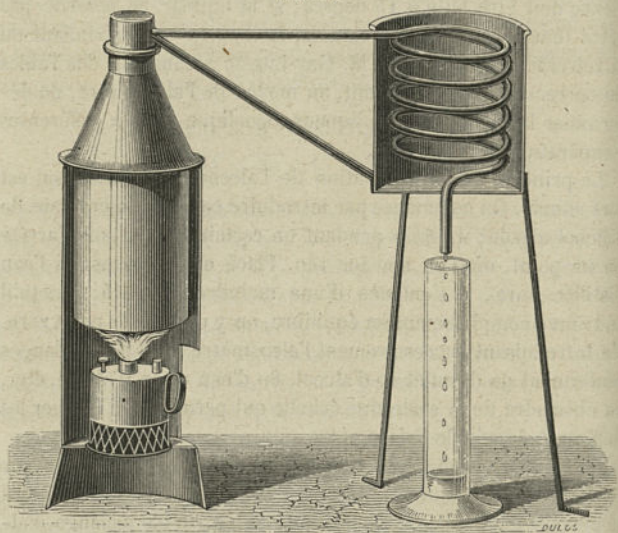
Le principe de la graduation de l'alcoomètre centésimal est fort simple. On commence par introduire cet instrument dans de l'alcool absolu ; il oscille pendant un certain temps, puis s'arrête en un point, où l'on marque 100. Placé ensuite dans de l'eau distillée pure, il s'enfonce d'une moindre quantité ; lorsqu'il se trouve complètement en équilibre, on y marque le point zéro. En introduisant successivement l'alcoomètre dans des mélanges renfermant 90 d'eau et 10 d'alcool, 80 d'eau et 20 d'alcool, etc., on obtiendra de la sorte une échelle qui permettra d'évaluer les différents degrés de l'alcoomètre.

On ne saurait déterminer la richesse alcoolique d'un vin par la densité de ce liquide évaluée à l'aide de l'alcoomètre, ce qui se conçoit aisément, ce vin n'étant pas un simple mélange d'alcool et d'eau, mais renfermant, en outre, en dissolution des substances organiques et salines.

Pour évaluer cette richesse, il faut donc nécessairement en extraire l'alcool par distillation. A cet effet, on introduit dans un petit alambic en cuivre (*fig.* 33), au col duquel vient s'adapter un serpentín, 300 centimètres cubes du vin à essayer. Le serpentín est engagé dans une caisse métallique où l'on fait arriver constamment de l'eau froide, afin de condenser complètement les vapeurs alcooliques. L'extrémité du serpentín communique avec une éprouvette graduée, dans laquelle on recueille l'alcool

condensé. Lorsque le volume de l'alcool rassemblé dans l'éprouvette est égal au tiers de celui du vin soumis à l'expérience, on y ajoute une quantité d'eau telle, que ce volume occupe, de même que le vin, 300 centimètres cubes. L'alcoomètre plongé dans le liquide fait connaître immédiatement la teneur du vin en alcool. Si le liquide spiritueux soumis à l'expérience est très-pauvre en alcool, il est préférable de ne pas étendre d'eau le

Fig. 33.



produit de la distillation, et d'en déterminer immédiatement le degré alcoométrique. Il suffit alors de diviser ce nombre par 3 pour avoir sa richesse alcoolique. Supposons, par exemple, que le liquide obtenu par cette distillation marque 18 degrés à l'alcoomètre, on en conclura que le vin renferme 18 tiers, c'est-à-dire 6 pour 100 de son volume d'alcool absolu.

La table suivante fait connaître les degrés de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac avec les poids spécifiques qui leur correspondent.

RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale en volume, d'après Gay-Lussac.	POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés C.	RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale en volume, d'après Gay-Lussac.	POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés C.	RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale en volume, d'après Gay-Lussac.	POIDS SPÉCIFIQUE à 15 degrés C.
0	1,0000	34	0,9608	68	0,8966
1	0,9985	35	0,9594	69	0,8932
2	0,9970	36	0,9581	70	0,8907
3	0,9956	37	0,9567	71	0,8882
4	0,9942	38	0,9553	72	0,8857
5	0,9929	39	0,9538	73	0,8831
6	0,9916	40	0,9523	74	0,8805
7	0,9903	41	0,9507	75	0,8779
8	0,9891	42	0,9491	76	0,8753
9	0,9878	43	0,9474	77	0,8726
10	0,9867	44	0,9457	78	0,8699
11	0,9855	45	0,9440	79	0,8672
12	0,9844	46	0,9422	80	0,8645
13	0,9833	47	0,9404	81	0,8617
14	0,9822	48	0,9386	82	0,8589
15	0,9812	49	0,9367	83	0,8560
16	0,9802	50	0,9348	84	0,8531
17	0,9792	51	0,9329	85	0,8502
18	0,9782	52	0,9309	86	0,8472
19	0,9773	53	0,9289	87	0,8442
20	0,9763	54	0,9269	88	0,8411
21	0,9753	55	0,9248	89	0,8379
22	0,9742	56	0,9227	90	0,8346
23	0,9732	57	0,9206	91	0,8312
24	0,9721	58	0,9185	92	0,8278
25	0,9711	59	0,9163	93	0,8242
26	0,9700	60	0,9141	94	0,8206
27	0,9690	61	0,9119	95	0,8168
28	0,9679	62	0,9096	96	0,8128
29	0,9668	63	0,9073	97	0,8086
30	0,9657	64	0,9050	98	0,8042
31	0,9645	65	0,9027	99	0,8006
32	0,9633	66	0,9004	100	0,7947
33	0,9621	67	0,8980		

§ 233. On doit à MM. Brossard-Vidal et Conaty un procédé qui permet d'évaluer la richesse d'une liqueur alcoolique au moyen de la température d'ébullition que marque un thermomètre dont le réservoir plonge dans cette liqueur au moment où l'ébullition se manifeste. L'eau bouillant à 100 degrés sous la pression de $0^m,760$, tandis que l'alcool bout à $78^{\circ},4$, il est clair qu'un mélange de ces deux liquides manifestera le phénomène de l'ébullition à une température intermédiaire d'autant plus rapprochée de 100 degrés qu'il renfermera plus d'eau. Il suffira dès lors de construire une Table indiquant les températures d'ébullition correspondant aux différents mélanges d'alcool et d'eau, qu'on déduit d'expériences directes faites avec le même thermomètre sur des mélanges d'un titre connu.

L'appareil se compose d'une bouilloire en cuivre destinée à recevoir une petite quantité du liquide qu'il s'agit de titrer. Une lampe à alcool placée sous la bouilloire amène au bout de quelques minutes le liquide à l'ébullition. Un thermomètre à mercure gradué expérimentalement, portant les divisions des degrés alcooliques sur une échelle mobile correspondant aux degrés centésimaux de l'alcoomètre de Gay-Lussac, plonge dans le liquide. La colonne mercurielle de l'instrument s'élève à mesure que le liquide s'échauffe et devient stationnaire, au moment de la pleine ébullition, assez longtemps pour permettre de lire le titre du liquide.

Afin que les variations de la pression barométrique n'apportent pas d'erreurs dans ces sortes de déterminations, l'échelle qui porte les divisions est mobile le long du tube thermométrique.

On peut appliquer cet appareil à la détermination de la richesse des vins et des divers spiritueux, mais on n'obtient dans ce cas qu'une approximation.

§ 234. Les nombres inscrits dans le tableau suivant, qui sont déduits en grande partie des analyses de Gay-Lussac, font connaître la proportion d'alcool contenu dans quelques vins et boissons spiritueuses.

	Alcool p. 100.
Grenache.....	16,0
Jurançon blanc.....	15,2
Saint-Georges.....	15,0
Malaga.....	15,1
Chypre.....	15,1
Madère très-vieux.....	16,0
Frontignan.....	11,8
Ermitage rouge.....	11,3
Côte rôtie.....	11,3
Sauterne blanc.....	15,0
Château-Latour.....	9,7
Château-Laffite.....	8,7
Château-Margot.....	8,7
Brane-Mouton.....	9,0
Sainte-Estèphe.....	9,7
Tokai.....	9,1
Bon vin de Bourgogne.....	11,0
Mâcon.....	10,0
Champagne.....	11,6
Vin du Cher.....	8,7
Vin au détail à Paris.....	8,8
Vin de la Société OËnophile.....	10,0
Cidre le plus fort.....	9,1
Cidre le moins spiritueux.....	4,8
Ale d'Édimbourg.....	5,7
Porter de Londres.....	3,9
Vieille bière de Strasbourg.....	3,9
Bière nouvelle.....	3,0
Bière rouge de Lille.....	2,9
Bière blanche de Lille.....	2,9
Bière de Paris.....	1,9

§ 235. Les alcools du commerce renferment des produits étrangers dont on peut reconnaître l'existence sans en déterminer la nature, en versant quelques gouttes du liquide alcoolique sur une surface polie ; l'alcool s'évaporant assez rapidement laisse pour résidu la matière odorante qui est moins volatile.

Parmi ces substances si diverses, il en est dont la présence donne parfois à l'eau-de-vie une odeur et une saveur plus ou moins désagréables, et que, par suite, il est important de faire disparaître.

On peut, à l'aide de procédés que nous nous bornerons à signaler, transformer les alcools mauvais goût en alcools bon goût. On atteint ce but :

1° Par rectification et concentration, résultat qu'on obtient à l'aide d'appareils distillatoires convenablement appropriés. C'est le moyen de purification le plus efficace. On se sert particulièrement dans les distilleries des appareils que nous avons décrits, §§ 225, 226 et 227, ou d'appareils analogues.

2° A l'aide de dissolvants ou d'absorbants. On peut employer, à cet effet, des huiles fixes qui se chargent du principe odorant, ou les filtrer sur du charbon granulé récemment calciné et refroidi à l'abri de l'air.

3° Par l'intervention d'agents chimiques. Cette dernière méthode, beaucoup plus délicate que les deux précédentes, exige beaucoup de soins et de discernement.

Quelquefois, au contraire, la substance dissouté dans l'alcool lui communique un parfum et une saveur agréables : tels sont les éthers acétique, butyrique, œnanthique, l'acide cyanhydrique, etc. Dans ce cas, on se garde bien d'en dépouiller l'alcool.

Les différents liquides alcooliques, provenant de la fermentation des jus sucrés, renferment, indépendamment d'une petite quantité de glycérine et d'acide succinique, produits constants du dédoublement du sucre sous l'influence des ferments des homologues supérieurs de l'alcool proprement dit, des acides fixes et volatils, ainsi que des éthers de ces acides, lesquels communiquent à ce liquide une odeur et une saveur caractéristiques qui permettent avec un peu d'habitude de reconnaître son origine.

Les alcools de pommes de terre sont caractérisés par la présence de l'alcool amylique et de quelques-uns de ses homologues supérieurs.

Les alcools de grains renferment, indépendamment de l'alcool amylique, de l'alcool caprylique, des acides œnanthique et caprylique, ainsi que les éthers de ces acides.

Les eaux-de-vie de marc de raisin renferment de l'alcool propylique et plus particulièrement ses homologues supérieurs, de l'éther œnanthique et de l'acide libre.

Les eaux-de-vie de mélasses, de betteraves contiennent, outre les homologues supérieurs de l'alcool, des acides caprylique, pélargonique, caprique et les éthers qui s'y rapportent.

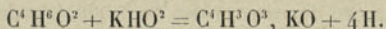
L'eau-de-vie de cidre renferme des proportions appréciables d'alcool propylique, ainsi que des alcools butylique, amylique, etc.

MM. Is. Pierre et Puchot ont constaté, de leur côté, dans un grand nombre d'échantillons d'alcools provenant des distilleries, la présence de l'aldéhyde dont la proportion s'élèverait quelquefois à 3 et 4 pour 100.

§ 236. On prépare aux Antilles une eau-de-vie connue sous le nom de *tafia* par la fermentation de la canne à sucre. Le *rum* est une eau-de-vie plus forte, qu'on obtient avec la mélasse et l'écume du sirop de canne, dont la saveur agréable doit être attribuée à la présence d'une très-petite quantité d'éther butyrique. Le *kirsch* qu'on prépare dans les Vosges, en Suisse et dans quelques parties de l'Allemagne au moyen des merises qu'on écrase et qu'on fait fermenter avec leurs noyaux, doit son odeur et sa saveur si agréables à des traces d'acide cyanhydrique. Le *rack* des Orientaux est une eau-de-vie très-forte qu'on prépare avec du riz ou de la séve du palmier fermentée.

Enfin, en distillant l'eau-de-vie sur des substances aromatiques, on obtient des boissons présentant des saveurs variables; le *genièvre* ou le *gin*, par exemple, se prépare en ajoutant au moût des baies de genièvre pilées pendant la fermentation; l'absinthe en faisant macérer le liquide alcoolique avec des feuilles d'absinthe et le soumettant à la distillation.

§ 237. L'alcool dissout les hydrates de potasse et de soude; sous l'influence de la chaleur, l'alcool s'altère vers 210 à 220 degrés, de l'hydrogène se dégage, tandis qu'il reste un acétate alcalin. L'équation suivante rend compte de cette réaction :



L'alcool dissout les sulfures alcalins et terreux.

Les chlorures, bromures, iodures, etc., se dissolvent en gé-

néral dans l'alcool et forment avec ce produit des combinaisons définies et cristallisées. Quelques-uns de ces chlorures se dissolvent purement et simplement dans le liquide, même à chaud ; il en est d'autres, au contraire, qui réagissent sur cette substance en dégageant de l'éther et du chlorure d'éthyle.

L'alcool forme avec plusieurs sels des combinaisons définies et cristallisables, présentant peu de stabilité pour la plupart et facilement décomposables par l'eau. L'alcool paraît jouer, dans ces composés, le rôle de l'eau de cristallisation.

Il dissout avec une grande facilité les résines, les éthers, les huiles grasses et volatiles, les alcaloïdes, et beaucoup d'acides organiques. On peut dire, en général, que l'alcool est un excellent dissolvant pour les matières très-hydrogénées.

ALCOOL SULFURÉ OU SULFHYDRATE D'ÉTHYLE. (Éq. = 62.)

§ 238. On désigne sous le nom de *mercaptan* (*mercurium captans*), en raison de l'action énergique qu'il exerce sur l'oxyde de mercure, un composé qui ne diffère de l'alcool qu'en ce que l'oxygène qu'il renferme s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente. Ce produit, que nous désignerons sous le nom de *sulfhydrate d'éthyle* et dont les fonctions chimiques sont entièrement semblables à celles de l'alcool, nous en retrace les principales propriétés.

Le sulfhydrate d'éthyle prend naissance dans plusieurs réactions ; on peut l'obtenir :

1° En distillant un sulfovinate alcalin avec du sulfhydrate de potasse ;

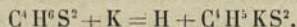
2° En faisant agir l'azotate d'éthyle sur le sulfhydrate de potasse ;

3° Par l'action des éthers iodhydrique ou chlorhydrique sur une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potasse.

Il existe encore d'autres modes de production de ce composé que nous passerons sous silence. Le premier et le troisième procédé sont ceux qui fournissent les meilleurs résultats.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, très-limpide,

d'une odeur désagréable qui rappelle celle des oignons. Sa densité, sous forme liquide, est de 0,835 à 20 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,11; il bout à 63 degrés. Une basse température le solidifie. Fort peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode et bon nombre de substances organiques. Le potassium et le sodium agissent vivement sur lui, surtout à l'aide de la chaleur, et dégagent 1 équivalent d'hydrogène auquel ils se substituent. La réaction, analogue à celle que ces métaux exercent sur l'alcool absolu, peut s'exprimer au moyen de l'équation

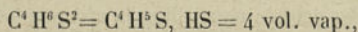


L'acide azotique, de concentration moyenne, l'attaque énergiquement, des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance, et l'on obtient une liqueur rouge pesante, douée d'une odeur fétide; en continuant l'action, cette huile disparaît à son tour, et l'on obtient une liqueur fortement acide qui retient en dissolution un acide particulier, désigné sous le nom d'*acide éthylsulfureux*.

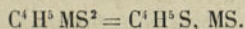
Les oxydes métalliques des dernières sections réagissent vivement sur le mercaptan; une portion de l'hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, tandis que le métal, mis en liberté, prend la place de l'hydrogène éliminé pour donner naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *mercaptides*.

Ces composés cristallisent généralement fort bien, et notamment le mercaptide de mercure, qui se présente sous la forme de belles écailles blanches d'apparence nacréée.

La composition du mercaptan est exprimée par la formule



celle des mercaptides par la formule



Si l'on compare la formule du mercaptan et des mercaptides à celle de l'alcool et des éthylates, on voit que ces corps n'en

différent qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente. Le mercaptan ne serait donc autre chose que de l'*alcool sulfuré*, et les mercaptides des *éthylates sulfures*.

ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

§ 239. L'alcool, dans son contact avec les acides, donne naissance à deux genres de phénomènes parfaitement distincts, suivant qu'il y a simple mélange entre ces corps ou suivant qu'il s'établit entre eux une réaction mutuelle. Ces derniers, les seuls qu'il soit possible d'analyser et de prévoir, présentent un grand intérêt : les premiers, dont nous nous bornerons à dire quelques mots et sur lesquels il règne une grande obscurité, n'offrent qu'un intérêt secondaire.

L'acide sulfurique au maximum de concentration, mélangé à l'alcool pur, n'agit sur aucun carbonate neutre ; il décompose, au contraire, avec facilité, l'acétate de potasse.

Le gaz chlorhydrique dissous dans l'alcool n'agit pas sur le carbonate de potasse ; il décompose facilement, au contraire, les carbonates de soude, de strontiane et de chaux.

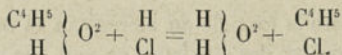
L'acide azotique, mêlé d'alcool, ne décompose pas le carbonate de potasse ; il agit vivement, au contraire, sur ceux de strontiane et de chaux.

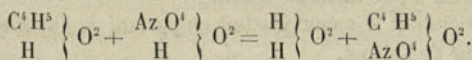
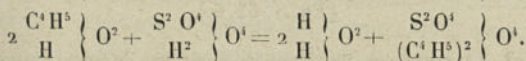
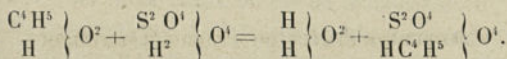
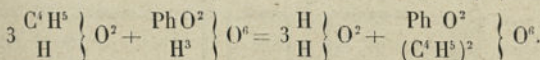
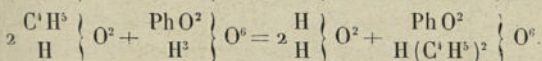
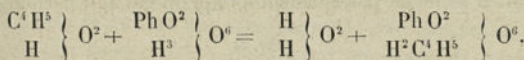
Les acides acétique et tartrique, dissous dans l'alcool, ne décomposent aucun carbonate.

On n'a pu, jusqu'à présent, donner de ces faits aucune explication satisfaisante.

Il n'en est plus de même en ce qui concerne l'action réciproque de l'alcool et des acides ; nous allons la résumer ici brièvement en la représentant par une série d'équations qui en feront parfaitement comprendre le mécanisme.

Alcool et hydracides.



Alcool et oxacides monobasiques.*Alcool et oxacides bibasiques.**Alcool et oxacides tribasiques.*

L'alcool, par son contact avec un oxacide monobasique, engendre donc un seul éther composé qui est neutre. Un acide bibasique en engendre deux, dont l'un est neutre et l'autre acide. Enfin un acide tribasique donne naissance à trois éthers, dont les deux premiers sont acides et le dernier neutre. Dans la formation de ces composés, il y a toujours séparation d'eau.

ÉTHERS SIMPLES.

Action des hydracides sur l'alcool.

§ 240. Nous avons vu précédemment que, lorsqu'on fait agir un hydracide sur l'alcool, il y a production d'un éther simple, qui n'est autre chose qu'un dérivé de l'hydrocarbure fondamental dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par le radical

de l'hydracide, la formation de ce produit étant accompagnée de la séparation d'une molécule d'eau.

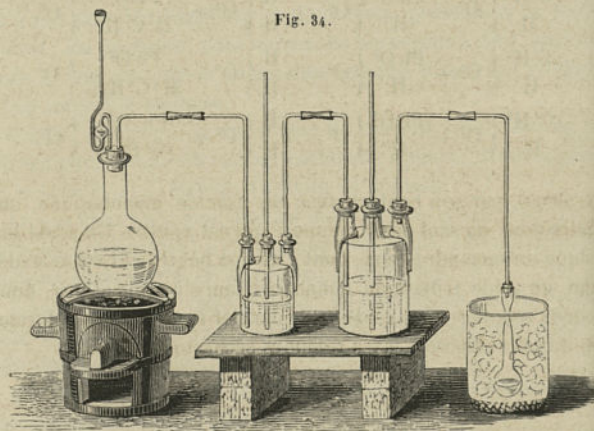
On obtiendrait le même produit en partant de l'hydrocarbure générateur de l'alcool.

Nous allons examiner sommairement ces divers composés.

CHLORURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER CHLORHYDRIQUE.

(Éq. = 64, 5.)

§ 241. Ce composé, que connaissaient les anciens chimistes, s'obtient par l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. Il se forme pareillement lorsqu'on fait agir certains chlo-



rures métalliques anhydres sur cette substance ; il accompagne alors l'éther. Le meilleur procédé qu'on puisse employer pour sa préparation consiste à saturer, par du gaz chlorhydrique, de l'alcool absolu refroidi par un mélange de glace et de sel, puis à distiller le mélange au bain-marie (*fig. 34*). On dirige les produits de la distillation dans un premier flacon renfermant de l'eau pure, puis dans un second contenant de l'eau alcalisée dont la température est maintenue entre 25 et 30 degrés ; l'éther chlorhydrique se

débarrasse par ce lavage de l'acide libre qu'il entraîne toujours au sortir du flacon laveur. Ce produit, qui est gazeux à la température précédente, se rend, après s'être desséché sur du chlorure de calcium, dans un flacon refroidi par un mélange de glace et de sel dans lequel il se condense; on achève de le purifier en le rectifiant sur de la chaux ou sur de la magnésie.

§ 242. Ainsi préparé, l'éther chlorhydrique est un liquide incolore, d'une odeur aromatique pénétrante et légèrement alliagée. Suivant M. Thenard, sa densité sous forme liquide est de 0,874 à + 5°; la densité de sa vapeur est égale à 2,219; il bout à + 12° sous la pression de l'atmosphère et brûle avec une flamme lumineuse bordée de vert. Une dissolution aqueuse de potasse ou de soude ne l'altère pas sensiblement; une dissolution alcoolique de ces bases l'altère rapidement au contraire, surtout si l'on fait intervenir la chaleur. Lorsqu'il est bien pur, il n'agit pas sur une dissolution aqueuse d'azotate d'argent; il en est de même d'une dissolution alcoolique, bien que, dans ce cas, les deux produits, étant solubles dans le milieu qui les renferme, soient mélangés de la manière la plus intime. Si l'on introduit dans une éprouvette une dissolution d'azotate d'argent, puis quelques grammes d'éther chlorhydrique, et qu'on agite vivement le mélange, il ne se produit rien; approche-t-on de l'ouverture de l'éprouvette un corps en ignition, l'éther s'enflamme aussitôt, et si, après avoir couvert l'orifice de la cloche par un obturateur, on agite fortement le mélange, il se forme immédiatement un abondant précipité de chlorure d'argent. Le chlore existe donc à l'état latent dans ce produit à la manière du charbon dans les matières organiques, et il n'a pas fallu moins que la destruction du composé pour le mettre en évidence.

Lorsqu'on fait passer la vapeur d'éther chlorhydrique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en un mélange d'acide chlorhydrique et de gaz oléfiant.

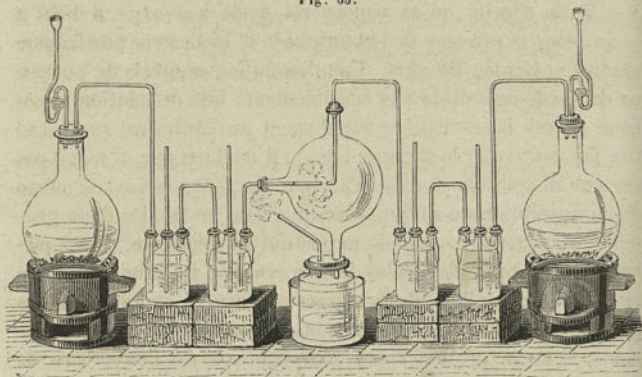
Cette substance est absorbée par plusieurs chlorures anhydres et notamment par les perchlorures d'antimoine et d'étain, avec lesquels elle forme des liquides fumants à l'air et décomposables par l'eau.

L'éther chlorhydrique dissout le soufre, le phosphore, les huiles

grasses et volatiles, les résines et plusieurs autres substances d'origine organique.

Le chlore agit vivement sur l'éther chlorhydrique, surtout à la lumière solaire; dans ce cas, l'action est quelquefois tellement énergique, que la matière s'enflamme et qu'on obtient un dépôt de charbon. Si, au contraire, on opère à la lumière diffuse (*fig. 35*), l'action se produit avec lenteur, et l'on peut au bout d'un certain temps faire intervenir la lumière solaire sans aucun

Fig. 35.



inconvenient; il se forme dans cette réaction cinq produits successifs résultant de la substitution de 1, de 2, de 3, de 4 et de 5 molécules de chlore à un nombre égal de molécules d'hydrogène. Leur composition est exprimée par les formules

$C^4 H^5 Cl$	4	volumès de vapeur.
$C^4 H^4 Cl^2$		»
$C^4 H^3 Cl^3$		»
$C^4 H^2 Cl^4$		»
$C^4 H Cl^5$		»
$C^4 Cl^6$		»

Ils présentent ceci de remarquable, qu'ils possèdent le même groupement mécanique que l'éther chlorhydrique d'où ils déri-

vent. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement aux propriétés de ces différentes substances ; nous ferons seulement remarquer que le premier produit de la substitution exercée dans la molécule de l'éther chlorhydrique est isomérique avec la liqueur des Hollandais ; qu'il en est de même à l'égard du second produit et de la liqueur des Hollandais monochlorée, et qu'enfin cette isomérisie se poursuit jusque dans le dernier terme qui est un chlorure de carbone. Ce produit final est seul identique dans les deux séries ; quant aux autres, il n'y a qu'une isomérisie pure et simple, résultat qu'on peut mettre en évidence au moyen d'une dissolution alcoolique de potasse qui agit vivement sur la liqueur des Hollandais et ses dérivés, et n'exerce aucune action sur les produits dérivés de l'éther chlorhydrique par substitution.

BROMURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER BROMHYDRIQUE.

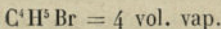
(Éq. = 109.)

§ 243. Ce composé s'obtient à la manière de l'éther chlorhydrique, en saturant l'alcool de gaz bromhydrique et distillant au bain-marie. Au lieu de faire intervenir l'acide bromhydrique directement, il est préférable de lui donner naissance au sein même du liquide alcoolique ; à cet effet, on introduit dans une cornue 20 parties d'alcool du commerce et 1 partie de phosphore, et l'on verse graduellement par la tubulure de la cornue 8 parties de brome. Il se produit ainsi du bromure de phosphore qui, par sa réaction ultérieure sur l'eau de l'alcool, donne naissance à de l'acide phosphoreux et à de l'acide bromhydrique. Ce dernier, réagissant sur l'alcool à mesure de sa production, donne naissance à de l'éther bromhydrique qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. Pour le débarrasser de l'alcool qu'il entraîne toujours en proportion plus ou moins notable, on le lave avec de l'eau qu'on alcalise légèrement ; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium ; enfin on le distille.

L'éther bromhydrique parfaitement pur est un liquide incolore ; son odeur et sa saveur ont quelque chose de pénétrant et d'éthéré ; sa densité est de 1,43. La densité de sa vapeur est égale à 3,754. Il bout à $+ 40^{\circ},7$.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose, à la manière de l'éther chlorhydrique, en acide bromhydrique et en gaz oléifiant.

Il brûle difficilement, avec une flamme verte, en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique. Sa composition est exprimée par la formule



§ 244. Le bromure d'éthyle chauffé en vase clos avec du brome, à la température de 170 degrés, donne naissance à divers dérivés dont le plus intéressant est le bromure d'éthyle monobromé. On l'extrait du produit de la réaction précédente, au moyen de la distillation fractionnée, en mettant à part ce qui passe entre 110 et 115 degrés.

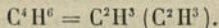
C'est un liquide incolore, dont la densité est de 2,155. Il bout vers 112 degrés et se transforme à la longue en un isomère solide.

Ce produit, qui présente la composition de la liqueur des Hollandais bromée, en diffère par les propriétés. Il paraît identique au bromure d'éthylidène, qui prend naissance dans l'action réciproque de l'aldéhyde et du perbromure de phosphore.

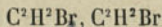
L'isomérisie du bromure d'éthyle bromé et de la liqueur des Hollandais bromée est une de celles qui peuvent s'expliquer facilement. En effet, en considérant l'hydrocarbure fondamental



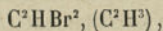
comme résultat de la substitution de C^2H^3 à H dans le gaz des marais, on aurait



La liqueur des Hollandais bromée étant représentée par la formule

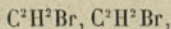


et le bromure d'éthyle bromé par



on s'expliquerait très-bien les différences de propriétés que présentent ces deux produits. Le premier groupement paraissant plus simple que le second, on comprend très-bien dès lors que,

sous certaines influences, C^2HBr^2 échange 1 équivalent de brome contre 1 équivalent d'hydrogène et devienne



ce qui expliquerait comment, dans certaines réactions un peu énergiques, le bromure d'éthyle bromé se comporterait comme la liqueur des Hollandais bromée.

IODURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER IODHYDRIQUE.

(Éq. = 156.)

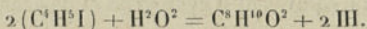
§ 245. Ce composé s'obtient par un procédé tout semblable à celui que nous venons de décrire pour la préparation de l'éther bromhydrique : il suffit de substituer l'iode au brome.

A cet effet, on introduit, dans une cornue de verre bitubulée, 250 grammes d'alcool absolu et 50 grammes d'iode; on descend alors dans la liqueur un fragment de phosphore attaché à l'extrémité d'un fil de platine. Dès que la liqueur est décolorée, on en retire le phosphore, on y ajoute une nouvelle dose d'iode, puis on y plonge de nouveau le phosphore comme précédemment, et l'on répète ce traitement un certain nombre de fois. Pour saturer la proportion d'alcool précitée, il faut employer 170 grammes d'iode et 50 grammes de phosphore. Quand l'opération est terminée, on procède à la distillation et l'on recueille le produit dans un récipient refroidi. De l'eau ajoutée à ce liquide détermine la séparation de l'éther iodhydrique qui se précipite sous la forme d'une huile pesante qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau pure; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium, on l'agite avec du mercure, puis on le distille.

§ 246. Ainsi purifié, l'éther iodhydrique est un liquide incolore, neutre aux réactifs colorés, d'une odeur éthérée et pénétrante; sa densité est de 1,975 à 0 degré; 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.

Chauffé avec de l'eau à 150 degrés dans un tube scellé à la lampe, il se transforme en éther et en acide iodhydrique : c'est

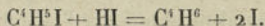
ce qu'exprime l'équation



Sa vapeur, comme celle des éthers précédents, se décompose au rouge sombre; ici les produits sont différents : on obtient du gaz oléfiant, de l'éthylène iodé et de l'hydrogène libre.

Le chlore l'attaque très-facilement; il se dépose de l'iode, et l'on obtient de l'éther chlorhydrique. La potasse en dissolution aqueuse n'agit pas sur lui d'une manière immédiate; en dissolution alcoolique, elle l'attaque au contraire très-rapidement.

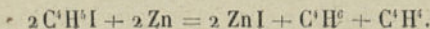
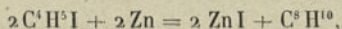
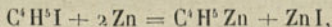
L'acide iodhydrique le transforme en hydrure d'éthyle à 100 degrés, avec dépôt d'iode. La réaction s'explique au moyen de l'équation



L'oxyde d'argent agit promptement sur l'éther iodhydrique à la température de l'ébullition; fait-on intervenir l'eau, ce produit se convertit alors en alcool et en iodure d'argent.

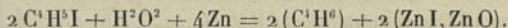
L'ammoniaque, surtout en dissolution alcoolique, l'attaque à l'aide de la chaleur en produisant des bases qui n'en diffèrent que par la substitution de l'éthyle à l'hydrogène; nous reviendrons plus tard avec détails sur le mode de formation et les propriétés de ces curieux produits.

§ 247. L'action des métaux, et notamment celle du zinc sur l'éther iodhydrique, est des plus remarquables. En effet, lorsqu'on chauffe à 150 degrés au bain d'huile, dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'éther iodhydrique bien sec et de zinc en poudre, il se produit des cristaux d'iodure de zinc; il se forme un gaz, et l'on obtient en outre un liquide très-mobile qui renferme tout à la fois du charbon, de l'hydrogène et du zinc. Le gaz qui se dégage, dès qu'on brise la pointe effilée du tube, est un mélange d'éthyle et de gaz oléfiant. La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

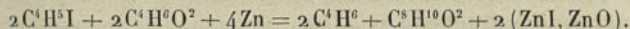


Le liquide, qu'on désigne sous le nom de *zinc éthyle*, ne diffère de l'éther iodhydrique qu'en ce qu'une molécule de zinc y remplace la molécule d'iode. C'est un composé fort remarquable sur lequel je reviendrai dans un chapitre spécial.

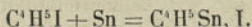
Lorsqu'on ajoute au mélange précédent une petite quantité d'eau, on n'obtient que de l'hydrure d'éthyle et de l'oxyiodure de zinc. La réaction s'exprime au moyen de l'équation



Remplace-t-on l'eau par de l'alcool absolu, on obtient de l'hydrure d'éthyle, de l'éther et de l'oxyiodure de zinc



L'étain, à une température de 160 à 170 degrés, attaque rapidement l'éther iodhydrique; on obtient un liquide jaunâtre qui se concrète par le refroidissement en une masse formée de longues aiguilles blanches. Ce produit renferme tout à la fois du charbon, de l'hydrogène, de l'étain et de l'iode. Lorsqu'on brise la pointe effilée du tube, il ne se dégage pas trace de gaz. La réaction fort simple s'exprime au moyen de l'équation

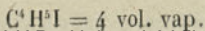


C'est l'iodure d'un composé ternaire fonctionnant à la manière d'un radical, auquel on donne le nom de *stannéthyle*.

Le plomb, l'arsenic, le phosphore et l'antimoine attaquent vivement l'éther iodhydrique sous l'influence d'une température de 160 à 180 degrés, en donnant naissance à des produits sur l'étude desquels nous reviendrons plus tard.

§ 248. L'éther iodhydrique précipite immédiatement une dissolution alcoolique d'azotate d'argent. Cet éther jouit, ainsi que l'a reconnu M. Wurtz, de la propriété de décomposer tous les sels d'argent à l'état sec, ce qui fournit un moyen d'éthérisation précieux qui pourra s'appliquer d'une manière heureuse à la préparation d'un certain nombre d'éthers difficiles à obtenir par les méthodes ordinaires.

La composition de l'éther iodhydrique est représentée par la formule



CYANURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER CYANHYDRIQUE.

(Éq. = 55.)

§ 249. Le cyanure d'éthyle s'obtient dans un état de pureté parfaite en distillant, sur de l'acide phosphorique anhydre, du propionate d'ammoniaque sec ou mieux de la propionamide. Tel est le procédé recommandé par MM. Dumas, Le Blanc et Malaguti.

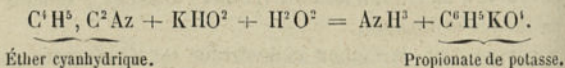
D'après M. Gal, on donnerait également naissance à ce produit en faisant agir le chlorure de cyanogène sur le zinc éthyle.

Pelouze, à qui l'on en doit la découverte, le préparait en soumettant à la distillation un mélange de cyanure de potassium et de sulfovinatate de potasse desséchés. Le produit formé dans ces circonstances n'est pas pur; il renferme une petite quantité d'un isomère, ainsi que de l'acide cyanhydrique libre dont on le débarrasse en le distillant sur de l'oxyde rouge de mercure.

L'éther cyanhydrique ou *propionitrile* est un liquide incolore et très-mobile, d'une odeur éthérée agréable, analogue à celle de l'acétonitrile. Sa vapeur, comme celle de ce dernier, produit la migraine; il bout à 96°, 7. Il demeure liquide au milieu du bain d'acide carbonique solide et d'éther; il y conserve sa transparence et sa fluidité. Le formionitrile, ou acide cyanhydrique, le premier terme de la série, se solidifie, comme on sait, à +14°, et l'éther cyanhydro-méthylque ou acétonitrile à -41°. Le point de fusion s'abaisse donc, comme on voit, en remontant aux homologues supérieurs.

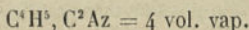
Sa densité est 0,7998 à +4°.

De même que l'éther cyanhydrométhylque, l'éther cyanhydrique forme des combinaisons cristallisées. Une dissolution concentrée de potasse l'attaque rapidement à la température de l'ébullition; il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient du propionate de potasse, ainsi que le démontre l'équation suivante :

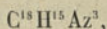


La composition de l'éther cyanhydrique est exprimée par la

formule



§ 250. Lorsqu'on fait tomber de l'éther cyanhydrique sur du potassium, ce produit se décompose avec violence, laisse dégager des gaz au nombre desquels se trouve le méthyle, et donne une petite quantité d'une combinaison isomérique douée de propriétés basiques, à laquelle on donne le nom de *cyanéthine*. L'équivalent de ce produit, représenté par la formule



démontre qu'il ne diffère de l'éther cyanhydrique qu'en ce que 3 molécules de ce dernier se sont condensées en une seule, résultat que présentent très-fréquemment les combinaisons cyaniques.

ÉTHYLCARBYLAMINE. (Éq. = 55.)

§ 251. Ce composé s'obtient, de même que son homologue inférieur, par l'action réciproque du cyanure d'argent et de l'iode d'éthyle, et se purifie de la même manière.

C'est un liquide incolore, très-mobile, se teintant parfois en rose avec le temps. Soumis à l'action d'une température de -68° , il ne change pas d'état, tandis que son homologue inférieur se solidifie à -45° . Son odeur, insupportable lorsqu'il est impur, a quelque chose d'éthéré après complète purification. Sa vapeur, comme celle de la méthylcarbylamine, laisse dans l'arrière-bouche une amertume des plus désagréables.

Sa densité, déjà faible à $+4^\circ$, décroît assez rapidement avec l'élévation de la température, ainsi qu'on peut le constater à l'inspection du tableau suivant :

Température.	Densité.
4°	0,7591
$21,3$	0,7417
$32,5$	0,7296
$44,5$	0,7149

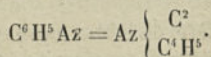
L'éthylcarbylamine bout à la température de $78^\circ,1$. Elle brûle

avec une flamme semblable à celle de l'alcool, mais plus bleuâtre et bordée de vert. Elle possède une grande tendance à se polymériser sous l'influence de la chaleur.

Sous l'influence d'une température de 180 degrés, l'éthylcarbyleamine se change successivement en s'assimilant les éléments de l'eau en *éthylformiamide* et en *formiate d'éthylamine*.

Les acides hydratés la transforment rapidement à l'ébullition en acide formique et sels d'éthylamine.

La composition de l'éthylcarbyleamine, analogue à celle de la méthylcarbyleamine, est représentée par la formule



ÉTHERS COMPOSÉS.

§ 252. Nous diviserons les éthers composés en deux groupes, savoir :

1° Éthers composés à radicaux d'hydrocarbures :

Éther ordinaire et éthers mixtes,

Éthers sulfhydrique, sélénhydrique, etc. ;

2° Éthers composés à radicaux d'acides oxygénés :

Éthers dérivant d'acides monobasiques,

» bibasiques,

» tribasiques,

» tétrabasiques.

Nous commencerons par étudier le mode de préparation de l'éther ordinaire, et nous établirons ensuite la théorie de sa formation.

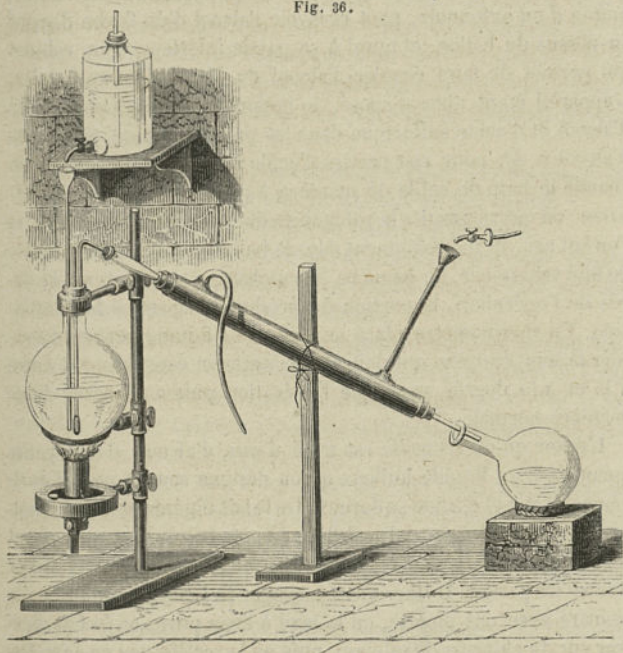
Éthers du premier groupe.

ÉTHÉR OU OXYDE D'ÉTHYLE. (Éq. = 74.)

§ 253. L'acide sulfurique engendre au contact de l'alcool un éther acide, que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide*

sulfovinique, en dégageant de la chaleur. Chauffe-t-on ce mélange dans une cornue, bientôt il entre en ébullition et l'on peut constater que la température s'élève graduellement. Vers 135 à 137 degrés, elle demeure stationnaire pendant un certain temps; il passe alors à la distillation de l'éther accompagné

Fig. 36.



d'alcool et d'eau; pour en retirer l'éther, on lave d'abord à l'eau le produit de la distillation, afin d'éliminer l'alcool, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium au bain-marie.

L'éther peut s'obtenir d'une manière continue en faisant usage d'un appareil qui se compose : 1° d'un grand ballon de verre (*fig. 36*) qu'on chauffe au moyen d'une lampe à alcool ou, ce qui vaut mieux encore, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à

la hauteur où le liquide doit s'élever dans le ballon ; 2° d'une allonge également en verre ; 3° d'un ballon dans lequel se rend l'extrémité de l'allonge, celle-ci s'engageant dans un manchon qui fait l'office de réfrigérant. A la tubulure du ballon se trouve adapté, par l'intermédiaire d'un bouchon, un tube dont l'une des extrémités, effilée en pointe, plonge dans le liquide, tandis que l'autre, munie d'un entonnoir, peut recevoir l'alcool d'un flacon disposé au-dessus du ballon, et muni à sa partie inférieure d'un robinet qui permet de faire écouler l'alcool du flacon dans ce dernier. L'appareil étant ainsi disposé, le ballon renfermant le mélange d'alcool et d'acide sulfurique dans les proportions de 70 parties d'alcool à $\frac{90}{100}$ pour 100 parties d'acide sulfurique concentré, on chauffe le bain de sable de manière à porter le liquide à l'ébullition ; on ouvre ensuite le robinet du flacon contenant l'alcool, et l'on fait arriver incessamment dans le ballon ce liquide sous forme de filet très-mince, de manière à remplacer, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui passe à la distillation. Un thermomètre placé au milieu du liquide permet d'évaluer la température, qui doit être maintenue constamment entre 135 et 140 degrés pour que l'opération puisse marcher d'une manière normale.

L'éther qu'on recueille est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'un liquide huileux qu'on désigne sous le nom d'*huile douce de vin* et d'acide sulfureux. On le fait digérer pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps la liqueur, afin d'en bien mêler toutes les parties. L'éther vient surnager la liqueur alcaline; on le soutire avec une pipette, on le lave à l'eau pure, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie une ou deux fois sur de la chaux vive. On obtient ainsi de l'éther parfaitement pur.

§ 254. On attribue la découverte de l'éther à Valérius Cordus, qui paraît l'avoir décrit vers 1540. Beaucoup de chimistes se sont occupés de l'étude de ce corps depuis le commencement de ce siècle, et c'est aux travaux d'Hennel, de Boullay, de Gay-Lussac, de Dumas, de Liebig, de Graham et de Williamson qu'on doit des notions précises sur son mode de formation et sa composition chimique.

L'éther pur est un liquide limpide, très-mobile, très-réfringent, dont l'odeur est forte et pénétrante ; sa saveur, d'abord brûlante, laisse dans la bouche un sentiment de fraîcheur : il bout à 35 degrés. Sa densité est de 0,73 à 12 degrés ; la densité de sa vapeur est égale à 2,565 ; il est parfaitement neutre. C'est un corps très-combustible ; répandu à l'état de vapeur dans un flacon contenant de l'oxygène, il forme des mélanges qui détonent violemment par l'approche d'un corps en ignition. Il suit de là qu'il faut apporter le plus grand soin dans le maniement de l'éther lorsqu'on opère dans une pièce où se trouvent des matières en combustion.

L'eau dissout environ $\frac{1}{9}$ de son poids d'éther à 12 degrés. A une température plus élevée elle en dissout un peu moins.

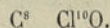
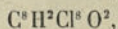
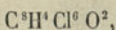
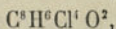
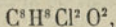
L'éther se mélange à l'alcool en toutes proportions.

Il dissout un grand nombre de substances organiques, notamment les graisses, les huiles et les résines : ce qui rend son emploi précieux dans l'analyse immédiate.

Lorsqu'on le mélange avec son volume d'acide sulfurique concentré, le liquide s'échauffe notablement. Si l'on ajoute de l'eau, tout se dissout, et la liqueur ne contient que de l'acide sulfovinique. L'acide anhydre s'y combine directement et donne naissance à du sulfate d'éthyle.

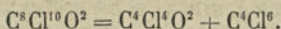
Lorsqu'on agite de l'éther avec de l'air dans un flacon, on observe la formation d'une petite quantité d'acide acétique ; cette oxydation est accompagnée d'une production d'ozone. Sous l'influence d'un fil de platine incandescent, cette oxydation marche beaucoup plus rapidement.

Le chlore, en agissant sur l'éther, donne une série de produits dérivés par substitution, dont la composition peut être exprimée par les formules



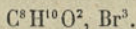
Le dernier terme de cette substitution cristallise en beaux oc-

taèdres. Suivant M. Malagutti, à qui l'on doit la découverte de ces produits, cette substance se scinde sous l'influence de la chaleur en *aldéhyde perchlorée* et *sesquichlorure de carbone*. C'est ce qu'exprime l'équation



En soumettant à l'action d'un froid intense un mélange de 1 partie d'éther anhydre et de 2 parties de brome bien sec, M. Schützenberger a vu se former un produit d'addition qui se sépare sous la forme de feuillets rouges et brillants, présentant une grande ressemblance avec l'acide chromique.

La composition de ces cristaux est représentée par la formule



Ce corps, lorsqu'il est bien pur, fond à 22 degrés et cristallise de nouveau par le refroidissement ; l'eau pure le décompose en brome et éther. Les dissolutions alcalines régénèrent pareillement l'éther ; il se forme, en outre, un mélange de bromure et de bromate. Une température de 100 degrés le décompose ; il se décolore alors presque entièrement et se scinde en acide bromhydrique, bromure d'éthyle, bromal et dialdéhyde tribromée.

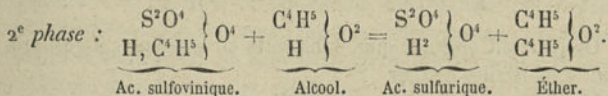
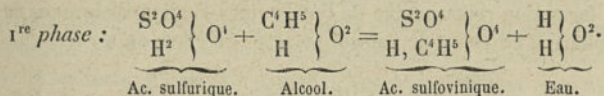
§ 235. La théorie de l'éthérification est assez complexe. Si l'on mélange une quantité notable d'alcool avec un peu d'acide sulfurique, le mélange commence à bouillir à 80 degrés environ, et il ne distille que de l'alcool. Bientôt la température s'élève et atteint 115 à 120 degrés ; alors il commence à distiller de l'éther, mais il passe encore beaucoup d'alcool. Quand enfin la température atteint 130 à 140 degrés, il ne passe que de l'éther et de l'eau, l'éther résultant de la décomposition de l'acide sulfovinique, tandis que l'eau provient de la décomposition de l'hydrate d'acide sulfurique formé.

On avait pensé tout d'abord que la transformation de l'alcool en éther sous l'influence de l'acide sulfurique était due à l'affinité de ce dernier pour l'eau, celui-ci s'emparant de cette substance et mettant en liberté l'éther qui se dégage en vertu de sa grande volatilité. Lorsqu'on reconnut plus tard qu'une même quantité d'acide sulfurique pouvait servir pour ainsi dire indéfi-

niment à la transformation de l'alcool en éther, et que, de plus, le dégagement de ce produit était accompagné de celui d'une quantité de vapeur d'eau correspondant à celle qui serait nécessaire pour reproduire l'alcool mis en expérience, on fut conduit à penser que l'éthérification était un simple phénomène de contact, le rôle de l'acide sulfurique se bornant à effectuer le dédoublement de l'alcool en éther et eau. Ce qui prouve d'ailleurs qu'on ne saurait considérer la formation de l'éther comme le résultat d'une déshydratation de l'alcool opérée par l'acide sulfurique, ce sont les curieuses expériences de M. Graham, qui démontrent que l'acide sulfurique étendu de plusieurs fois son volume d'eau peut encore opérer la conversion de l'alcool en éther lorsqu'on soumet le mélange à l'action d'une température suffisamment élevée.

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 : la première, s'effectuant entre 1 molécule d'acide sulfurique et 1 molécule d'alcool, engendrerait de l'acide sulfovinique accompagné d'une élimination d'eau ; la seconde, s'établissant entre cet acide sulfovinique et une nouvelle molécule d'alcool, donnerait alors naissance à de l'éther en régénérant l'acide sulfurique.

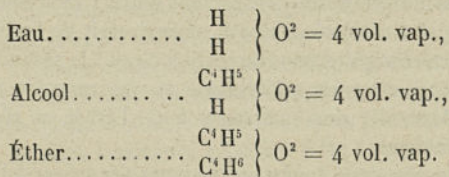
Ces deux phases de l'opération peuvent s'exprimer à l'aide des équations suivantes :



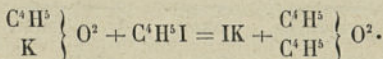
L'acide sulfurique ainsi régénéré reproduit, par son contact avec une nouvelle molécule d'alcool, de l'acide sulfovinique qui, par une réaction toute semblable, engendre une seconde molécule

d'éther, de telle sorte que de proche en proche l'alcool finit par se convertir totalement en éther.

§ 256. 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 retrouverons plus tard 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 carbure d'hydrogène, C^4H^5 , l'éther deviendra le résultat de la substitution d'un nouvel équivalent de ce carbure d'hydrogène à la seconde molécule d'hydrogène de l'eau, de telle sorte que l'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'iodure d'éthyle et de l'alcool potassé. En effet, on a

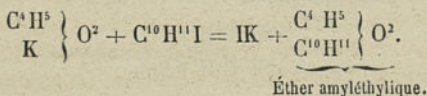
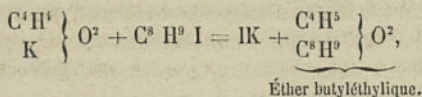
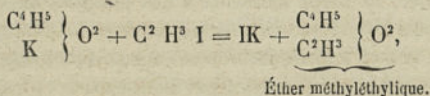


On pourrait objecter que, dans cette circonstance, il s'est produit 2 molécules d'éther



mais il est facile de lever cette objection et de prouver d'une manière irréfutable 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'iodure 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,

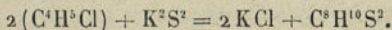


On pourrait également obtenir ces éthers mixtes, ainsi que l'a constaté M. Williamson, en faisant réagir sur l'alcool de l'acide sulfométhylrique, de l'acide sulfobutylrique ou de l'acide sulfamylrique.

SULFURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER SULFHYDRIQUE.

(Éq. = 90.)

§ 257. Ce composé se prépare très-facilement en faisant arriver, jusqu'à saturation complète, de l'éther chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, laissant digérer les matières pendant vingt-quatre heures et distillant ensuite. L'insolubilité du chlorure de potassium dans l'alcool détermine une double décomposition sous l'influence de laquelle le chlore et le soufre se remplacent, de telle sorte qu'on obtient tout à la fois du chlorure de potassium et de l'éther sulfhydrique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

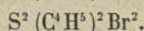
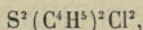


On peut également obtenir ce produit en soumettant à la dis-

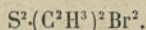
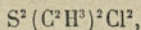
tillation un mélange de sulfure de potassium et de sulfovinat de baryte ou de potasse desséchés.

§ 238. C'est un liquide incolore et très-mobile. Son odeur alliée, très-pénétrante, est des plus désagréables. Sa densité est de 0,825 à 20 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,1; il bout à 90 degrés. Le chlore l'attaque vivement avec élévation de température, et donne naissance à des produits de substitution comparables à ceux que fournit son analogue, l'éther ordinaire, lorsqu'on le met en présence de cet agent. Ces composés ont été étudiés avec beaucoup de soin par M. Riche.

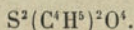
Le chlore et le brome s'unissent au sulfure d'éthyle à une basse température. Les composés qui prennent naissance, et qui sont très-difficiles à isoler à l'état de pureté, sont très-probablement représentés par les formules



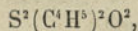
Je dis très-probablement, le sulfure de méthyle m'ayant fourni dans les mêmes circonstances deux composés cristallisables représentés par les formules



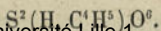
L'acide nitrique fumant attaque énergiquement le sulfure d'éthyle en dégagant des vapeurs rutilantes. L'évaporation de la liqueur acide laisse un résidu cristallisé, le *diéthylsulfane*, dont la composition est représentée par la formule



Lorsqu'on remplace l'acide fumant par l'acide étendu, le sulfure d'éthyle se dissout à la température ordinaire. Chauffe-t-on légèrement, on obtient divers produits d'oxydation dont l'un est représenté par la formule



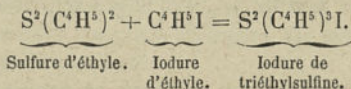
et l'autre, l'*acide éthylsulfureux*, par la formule



Le sulfure d'éthyle, en fixant de l'oxygène, donne donc une série régulière de composés qui présentent entre eux des relations de composition analogues à celles qu'on observe entre l'aldéhyde, l'acide acétique et l'acide glycollique.

De même que l'éther ordinaire, le sulfure d'éthyle forme, d'après M. Loir, des combinaisons cristallisées avec les chlorures et les iodures métalliques.

§ 259. En chauffant du sulfure d'éthyle en tubes scellés avec des iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle, etc., on obtient des composés particuliers résultant de la soudure, de l'accouplement des corps mis en présence, qui donnent ainsi naissance à des iodures de radicaux que nous désignerons sous le nom de *sulfines*. C'est ainsi qu'on a

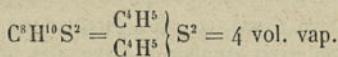


Je reviendrai sur ces curieux composés dans le chapitre que je me propose de consacrer à l'étude des radicaux organométalliques, et je vous ferai voir alors que le sulfure d'éthyle peut être considéré comme un véritable radical susceptible de s'assimiler

soit R^2 , soit RR' ,

pour donner naissance à des composés très-nettement définis.

La composition du sulfure d'éthyle est exprimée par la formule



On connaît des sulfures doubles d'éthyle et de méthyle, d'éthyle et d'amyle, etc.

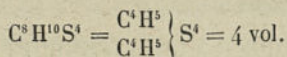
BISULFURE D'ÉTHYLE. (Éq. = 61.)

§ 260. Si l'on distille un mélange de bisulfure de potassium et de sulfovinat de potasse, on obtient une huile jaunâtre douée d'une odeur excessivement fétide, qu'on purifie par des lavages

réitérés, une digestion sur le chlorure de calcium et finalement une rectification ménagée.

On obtient de la sorte un liquide incolore, d'une odeur alliagée fort désagréable et très-persistante. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en abondance dans l'alcool et l'éther. Il brûle avec une flamme bleuâtre en dégageant beaucoup d'acide sulfureux.

Sa densité, à l'état liquide, est sensiblement la même que celle de l'eau; la densité de sa vapeur est égale à 4,27. Il bout à 151 degrés. L'acide azotique de concentration moyenne exerce sur lui la même action que sur le mercaptan. La composition du bisulfure d'éthyle est exprimée par la formule

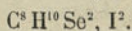
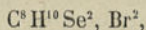
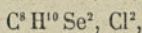
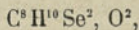


SÉLÉNIURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER SÉLÉNYDRIQUE.

(Éq. = 1718,8 ou 137,5.)

§ 261. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de sélénure de potassium et de sulfovinat de potasse, il passe avec la vapeur aqueuse une huile limpide jaune clair, d'une odeur excessivement désagréable, qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium et la rectification.

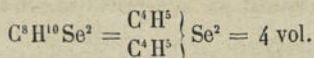
A l'état de pureté, le sélénure d'éthyle se comporte à la manière d'un véritable radical auquel on donne le nom de *sélé-néthyle*; ce radical s'unit, en effet, directement au chlore, au brome et à l'iode, avec lesquels il forme des huiles pesantes, qui se comportent exactement à la manière des chlorures, bromures et iodures métalliques dont la composition est représentée par les formules



En traitant à chaud le sélénure d'éthyle par de l'acide azotique

de concentration moyenne, il disparaît avec dégagement de bioxyde d'azote. L'évaporation du liquide fournit une matière cristallisée résultant de la combinaison de 1 molécule d'acide azotique et de 1 molécule d'oxyde de sélénoéthyle.

La composition du sélénoéthyle est exprimée par la formule



Dans l'action réciproque du séléniure d'éthyle et de l'acide azotique, il se forme en outre un acide cristallisable plus riche en oxygène que l'oxyde de sélénoéthyle, qui présente avec l'acide éthylsulfureux une grande analogie.

Je me suis assuré que le séléniure d'éthyle se comporte à la manière du sulfure d'éthyle avec les iodures de méthyle et d'éthyle et donne des composés analogues aux iodures des *sulfines* dont j'ai parlé plus haut.

TELLURURE D'ÉTHYLE OU ÉTHER TELLURHYDRIQUE.

(Éq. = 187.)

§ 262. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de tellurure de potassium et de sulfoviniate de potasse. On voit bientôt apparaître des vapeurs jaunes qui se condensent dans le récipient sous la forme d'une huile pesante, qu'on purifie par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour le séléniure d'éthyle.

Le tellurure d'éthyle joue comme ce dernier le rôle d'un véritable radical, auquel on donne le nom de *telluréthyle*. C'est une huile jaune rougeâtre, plus pesante que l'eau, douée d'une odeur nauséabonde très-forte et très-persistante. Il bout vers 100 degrés, s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition, et brûle avec une flamme blanche en répandant d'abondantes vapeurs d'acide tellureux. Il s'altère promptement à l'air.

Une dissolution alcoolique de telluréthyle abandonnée au contact de l'air en absorbe rapidement l'oxygène, surtout sous l'influence de la lumière solaire, et se convertit en oxyde de telluréthyle. C'est une masse poisseuse, difficilement cristallisable,

qui se décompose par la concentration en laissant dégager du telluréthyle. Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, réduisent facilement l'oxyde de telluréthyle et mettent le radical en liberté.

Nous nous contenterons d'indiquer ici les formules des principaux composés formés par le telluréthyle. On a

Telluréthyle (radical).....	$C^8 H^{10} Te^2,$
Oxyde de telluréthyle.....	$C^8 H^{10} Te^2, O^2,$
Sulfure de telluréthyle.....	$C^8 H^{10} Te^2, S^2,$
Fluorure de telluréthyle....	$C^8 H^{10} Te^2, Fl^2,$
Chlorure de telluréthyle....	$C^8 H^{10} Te^2, Cl^2,$
Oxychlorure de telluréthyle..	$C^8 H^{10} Te^2, Cl^2, C^8 H^{10} Te^2, O^2,$
Bromure de telluréthyle.....	$C^8 H^{10} Te^2, Br^3,$
Oxybromure de telluréthyle.	$C^8 H^{10} Te^2, Br^2, C^8 H^{10} Te^2, O^2,$
Iodure de telluréthyle.....	$C^8 H^{10} Te^2, I^2,$
Oxyiodure de telluréthyle...	$C^8 H^{10} Te^2, I^2, C^8 H^{10} Te^2, O^2,$
Sulfate de telluréthyle.....	$C^8 H^{10} Te^2, O^2, SO^3, HO,$

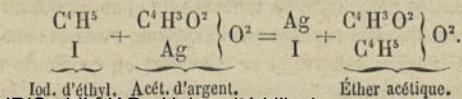
Le tellure d'éthyle s'unit directement aux iodures des radicaux alcooliques et donne, ainsi que je m'en suis assuré, naissance à des composés analogues aux sulfines.

Je reviendrai sur ces produits dans un Chapitre consacré à l'histoire des radicaux, et je vous ferai voir que le caractère de radical s'accroît de plus en plus dans les éthers de ce groupe et à mesure qu'on marche du soufre vers le tellure.

Éthers composés du deuxième groupe.

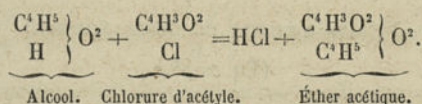
§ 263. Avant d'aborder l'étude particulière de quelques groupes d'éthers à radicaux d'acides, je vais résumer succinctement les divers modes généraux de production de ces intéressants composés :

1° Action de l'iodure d'éthyle sur les sels d'argent :



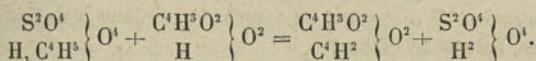
Iod. d'éthyl. Acét. d'argent. Éther acétique.

2° Action du chlorure du radical de l'acide sur l'alcool :

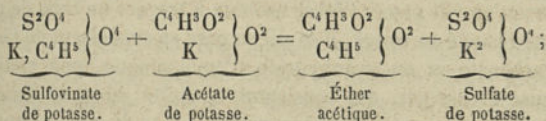


3° Action d'un mélange de l'acide à étherifier et d'acide chlorhydrique. Les expériences si précises de M. Friedel établissent que dans ces circonstances le chlorure du radical de l'acide à étherifier prend naissance, ce dernier engendrant l'éther composé par son contact avec l'alcool. Cette réaction étant accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'eau et cette dernière exerçant une action destructive sur l'éther en limite nécessairement la proportion ; il est alors important d'employer l'alcool le plus concentré possible.

4° Action d'un mélange de l'acide à étherifier et d'acide sulfurique sur l'alcool. Il se forme ici de l'acide sulfovinique qui, par sa réaction sur l'acide, donne de l'éther en régénérant l'acide sulfurique



5° Par la distillation d'un sulfovinat avec un sel de l'acide à étherifier



6° Enfin par l'action directe de l'acide sur l'alcool. Dans ce cas l'éthérisation n'est jamais complète, la formation de l'éther déterminant la mise en liberté d'une certaine quantité d'eau qui détermine la décomposition d'une certaine quantité de l'éther formé. Il y a donc à chaque instant deux actions contraires, celles-ci se faisant équilibre lorsque l'éthérisation a atteint un certain point.

NITRITE D'ÉTHYLE OU ÉTHER NITREUX.

(Éq. = 75.)

§ 264. Ce composé, découvert par Kunckel en 1681, se forme par l'action de l'acide azoteux ou de l'acide azotique sur l'alcool.

Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à faire passer un courant de gaz nitreux dans de l'alcool du commerce, en condensant le produit dans un récipient convenablement refroidi. On agite l'éther impur avec son volume d'eau, puis, après l'avoir décanté, on le rectifie sur du chlorure de calcium.

A l'état de pureté, c'est un liquide jaune pâle, d'une odeur de pomme de reinette fort agréable et tout à fait caractéristique. Sa densité est de 0,947 à 15 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,627. Il bout à 17 degrés et produit un froid considérable par son évaporation, si bien que, lorsqu'on le verse sur de l'eau et qu'on souffle légèrement dessus, il en détermine aussitôt la solidification. Il exige environ 50 parties d'eau pour se dissoudre. Il se dissout en toutes proportions dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

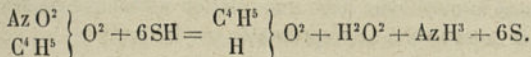
L'éther azoteux se décompose spontanément à la longue; cette décomposition est rapide en présence de l'eau; il se forme dans cette circonstance une grande quantité d'acide malique.

Lorsqu'on fait passer l'éther azoteux à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en produisant de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une matière huileuse et des gaz, qui consistent en azote, bioxyde d'azote, oxyde de carbone et hydrogène carboné; il se dépose, en outre, une petite quantité de charbon.

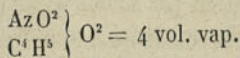
Suivant M. Kuhlmann, ses vapeurs, chauffées à 400 degrés, en présence de l'éponge de platine, donnent du bioxyde d'azote. A une température plus élevée, on obtient du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et du charbon.

Le sulphydrate d'ammoniaque le décompose énergiquement; il se produit de l'eau, de l'ammoniaque et de l'alcool; du soufre se

dépose. La réaction s'explique au moyen de l'équation



La composition de l'éther azoteux est représentée par la formule



NITRÉTHANE. (Éq. = 75.)

§ 265. MM. L. Meyer et O. Stuber ont fait connaître récemment un isomère de l'éther nitreux qui jouit de propriétés fort intéressantes. Ce composé, qu'ils ont désigné sous le nom de *nitréthane*, s'obtient en faisant agir l'iodure d'éthyle sur l'azotite d'argent desséché.

A cet effet, on introduit l'azotite en poudre dans une cornue de verre et l'on verse dessus l'iodure d'éthyle, en ayant soin d'employer l'azotite en léger excès.

A peine le contact des deux corps a-t-il lieu, que l'action se manifeste; on la termine en chauffant le mélange au réfrigérant ascendant. On distille ensuite au bain d'huile et l'on rectifie.

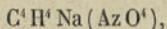
Le liquide condensé, soumis à deux ou trois nouvelles rectifications, fournit une assez grande quantité d'un produit bouillant régulièrement entre 111 et 113 degrés, qui constitue le nitréthane pur.

C'est un liquide incolore, limpide, très-réfringent, dont l'odeur éthérée toute spéciale diffère de celle de l'éther nitreux. Sa densité est de 1,058 à 13 degrés. Il bout à 113 degrés et brûle avec une flamme pâle.

Sa vapeur ne détone pas.

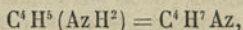
Le nitréthane échange facilement 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'un métal alcalin. Lorsqu'on projette, en effet, un globule de sodium dans du nitréthane dissous dans la benzine, on observe un dégagement d'hydrogène en même temps que le métal disparaît et l'on obtient finalement une poudre d'une blancheur éclatante qui détone avec violence par la chaleur: aussi faut-il apporter beaucoup de soin dans sa dessiccation.

Ce curieux composé, qui s'obtient plus commodément en mélangeant le nitréthane avec une solution alcoolique de soude et dont la composition est représentée par la formule



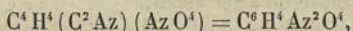
peut échanger facilement par double décomposition la molécule de sodium qu'il renferme contre 1 molécule d'un corps simple ou d'un groupement plus ou moins complexe, ce qui permet d'entrevoir la production d'un nombre considérable de substances que la théorie fait prévoir.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, le nitréthane échange, à la manière des dérivés nitrogénés, des hydrocarbures O^4 contre H^2 donnant naissance au composé



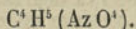
qui n'est autre que l'éthylamine.

En substituant au sodium dans le nitréthane sodique 1 molécule de cyanogène, on obtiendrait probablement



qui ne serait autre que l'homologue immédiatement supérieur de l'acide fulminique ou quelque isomère de ce produit.

La constitution du nitréthane, bien différente de celle de l'éther nitreux, son isomère, est représentée par la formule



NITRATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER NITRIQUE.

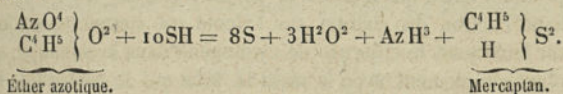
(Éq. = 91.)

§ 266. Ce composé s'obtient en soumettant à l'action d'une douce chaleur un mélange de 1 volume d'acide azotique concentré et de 2 volumes d'alcool, auxquels on ajoute une petite quantité d'azotate d'urée pour éviter la production des vapeurs nitreuses. On purifie le produit distillé en le lavant d'abord avec une dissolution légèrement alcaline, puis à l'eau pure, le faisant digérer sur du chlorure de calcium et le rectifiant ensuite.

L'azotate d'éthyle possède une odeur douce et suave; sa saveur fortement sucrée laisse un arrière-goût d'amertume; sa densité est de 1,112 à 17 degrés. Il bout à 85 degrés; sa vapeur brûle avec une flamme blanche. Lorsqu'on le chauffe à une température un peu supérieure à son point d'ébullition, il détone avec violence.

Une dissolution aqueuse de potasse l'attaque lentement; une dissolution alcoolique l'altère rapidement: il se sépare bientôt des cristaux de nitre.

Lorsqu'on le dissout dans de l'alcool ammoniacal et qu'on dirige dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique en chauffant légèrement, il se dépose du soufre, et l'on obtient de l'ammoniaque et du mercaptan, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



ÉTHERS CYANIQUES.

§ 267. Je vous ai fait voir (§ 172) qu'il existe pour chaque alcool deux éthers cyaniques distincts: les premiers éprouvent de la part des réactifs des métamorphoses semblables à celles qui naissent du contact des autres éthers composés et de ces mêmes réactifs et que nous considérons pour cette raison comme les éthers cyaniques normaux, tandis que les seconds se comportent dans les mêmes circonstances d'une manière complètement distincte et que l'on considère comme des *carbimides*. Nous allons étudier successivement ici les deux éthers cyaniques qui se rattachent à l'alcool vinique.

ÉTHÉR CYANIQUE NORMAL OU ISOCYANATE D'ÉTHYLE. (Éq. = 71.)

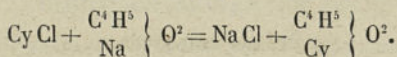
§ 268. Le véritable éther cyanique, dont la découverte, due à M. Cloëz, est postérieure à celle de l'éther de M. Wurtz, est à ce dernier ce que l'éther cyanhydrique est à la carbylamine.

On le prépare, suivant M. Cloëz, en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'éthylate de soude en présence de l'éther. Les proportions qu'il recommande comme les meilleures sont les suivantes :

Chlorure de cyanogène liquéfié..	26 grammes.
Sodium.....	10 »
Alcool absolu.....	100 »
Éther anhydre.....	200 »

On introduit le mélange d'alcool et d'éther dans une cornue de verre tubulée de 1 litre environ de capacité, puis on projette dans ce mélange le sodium réduit en petits fragments, débarrassés préalablement de l'huile de naphte qui les souille, par la compression entre des doubles de papier buvard.

Quand l'action du sodium sur l'alcool est complète, on fait arriver lentement le chlorure de cyanogène dans le mélange, en chauffant simplement avec la main le tube qui le renferme. La réaction qui est immédiate s'explique au moyen de l'équation



On sépare le chlorure de sodium par le filtre, on distille la solution claire à une température modérée pour chasser l'éther, et l'on reprend par l'eau le liquide huileux qu'on sèche dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, après l'avoir soumis préalablement à plusieurs lavages.

§ 269. Ainsi préparé, l'isocyanate d'éthyle est un liquide huileux, parfaitement incolore. Sa densité est de 1,271 à 15 degrés. Son odeur faible le distingue de son isomère. Sa saveur, éthérée et amère, est suivie d'une âcreté persistante et désagréable.

Cet éther commence à se décomposer vers 120 degrés, en donnant des vapeurs qui se condensent en un liquide limpide renfermant de l'alcool et une matière huileuse qui, après purification, bout vers 195 degrés et présente exactement la composition de l'isocyanate d'éthyle.

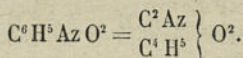
L'acide de l'acide chlorhydrique sur l'isocyanate d'éthyle est

des plus nettes : il le dédouble en éther chlorhydrique et acide cyanurique.

Bouilli avec une dissolution de potasse faible, il donne naissance à de l'alcool qu'on peut recueillir dans un récipient refroidi, tandis qu'il reste dans la cornue du cyanate de potasse. Si l'on continue à chauffer en présence d'un excès de potasse, il se dégage de l'ammoniaque que n'accompagne pas la moindre trace d'éthylamine.

Enfin l'ammoniaque se comporte avec l'isocyanate d'éthyle bien différemment qu'avec l'éther cyanique de M. Wurtz. En effet, il se produit par l'action réciproque de ces corps de l'alcool et du cyanurate d'ammoniaque sans la moindre trace d'éthylurée.

La composition de l'isocyanate d'éthyle est représentée par la formule



CYANATE D'ÉTHYLE ANORMAL.

(Éq. = 71.)

§ 270. Ce composé s'obtient en distillant, au bain d'huile, un mélange intime de 2 parties de sulfocyanate de potasse et de 1 partie de cyanate de potasse soigneusement desséchés.

A une température d'environ 180 degrés, les deux sels commencent à réagir : ils entrent d'abord en fusion et bientôt émettent des vapeurs blanches qui se dégagent tumultueusement et qu'on peut condenser dans un récipient bien refroidi.

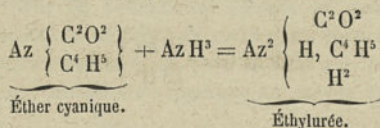
Pour que cette opération réussisse, il est essentiel d'employer le cyanate de potasse immédiatement après sa préparation.

Quand il ne passe plus rien dans le récipient, on introduit le liquide distillé dans une cornue, puis on le rectifie en arrêtant l'opération, lorsqu'un thermomètre plongé dans le liquide indique environ 100 degrés. Le résidu de la cornue se prend en masse par le refroidissement : c'est de l'éther cyanurique. Pour avoir l'éther

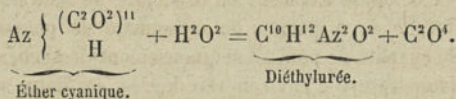
rectifier une seconde fois, et de ne recueillir que ce qui passe à 60 degrés.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et très-mobile. Sa densité est de 0,898. La densité de sa vapeur est égale à 2,475 ; il bout à 60 degrés. Ses vapeurs sont extrêmement irritantes ; alors même qu'elles sont délayées dans une grande quantité d'air, elles excitent le larmolement à un haut degré, et déterminent une toux violente accompagnée d'un véritable accès de suffocation.

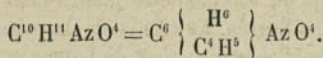
L'ammoniaque aqueuse dissout instantanément l'éther cyanique avec dégagement de chaleur. La réaction est analogue à celle que produit cette base avec l'acide cyanique. Au lieu d'urée, c'est de l'éthylurée qui prend naissance en cette circonstance. La réaction s'explique au moyen de l'équation



Au contact de l'eau, l'éther cyanique se dédouble instantanément. Il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient de la diéthylurée qui reste en dissolution dans le liquide. La réaction s'explique au moyen de l'équation

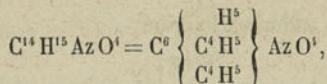


Lorsqu'on expose à la chaleur du bain-marie un mélange de volumes sensiblement égaux d'éther cyanique et d'alcool absolu renfermé dans un tube scellé à la lampe, les deux liquides ne tardent pas à réagir. Il se forme, dans ce contact, un liquide bouillant vers 175 degrés, doué d'une odeur aromatique analogue à celle de l'éther carbonique. La composition de ce produit est représentée par la formule



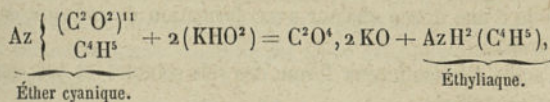
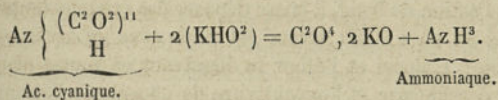
C'est de l'éthyluréthane, qui ne diffère de l'uréthane qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent d'éthyle.

L'éther ordinaire n'agit que très-difficilement sur l'éther cyanique. Il se forme une petite quantité d'un produit représenté par la formule

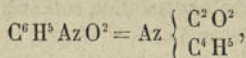


qui serait la diéthyluréthane.

Les dissolutions alcalines exercent sur l'éther cyanique une action très-remarquable et comparable à celle que ces alcalis exercent sur l'acide cyanique. Tandis qu'avec ce dernier on obtient un carbonate et de l'ammoniaque, avec l'éther cyanique on obtient un carbonate et de l'éthyliaque, composé qui ne diffère de l'ammoniaque qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène de ce composé se trouve remplacé par 1 équivalent de carbure d'hydrogène C^4H^5 . C'est ce qu'expriment, du reste, les deux équations suivantes :



La composition de l'éther cyanique de M. Wurtz est exprimée par la formule



ce qui en ferait un dérivé par substitution de l'ammoniaque, dans laquelle tout l'hydrogène serait remplacé.

Éthers à radicaux d'acides bibasiques.

ÉTHERS SULFUREUX.

§ 271. L'acide sulfureux hydraté



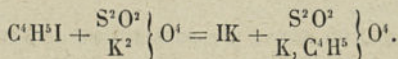
étant bibasique forme nécessairement deux éthers, l'un acide, résultant du remplacement de l'un des 2 équivalents d'hydrogène disponibles par 1 équivalent d'éthyle ; le second neutre, résultant de la substitution de 2 équivalents de ce radical aux 2 équivalents d'hydrogène.

L'acide *éthylsulfureux* ou *éthylsulfonique* s'obtient par l'action de l'acide azotique étendu sur le mercaptan, le bisulfure d'éthyle ou le sulfocyanate d'éthyle.

C'est un liquide incolore, inodore, de consistance huileuse. Soumis à l'action du froid, il laisse déposer des cristaux limpides. Sa densité est de 1,3. Sa saveur est acide avec un arrière-goût désagréable. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Le perchlorure et l'oxychlorure de phosphore l'attaquent à l'aide d'une douce chaleur avec formation de *chlorure éthylsulfureux*.

L'acide éthylsulfureux forme des sels solubles et très-nettement cristallisés.

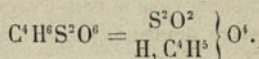
Les sels de potasse et de soude peuvent s'obtenir facilement, d'après M. Bender, en chauffant en vase clos, à 130 degrés, de l'iode d'éthyle avec une solution concentrée de sulfite de potasse ou de sulfite de soude :



L'oxychlorure de phosphore attaque, avons-nous dit, les éthylsulfites avec formation de chlorure éthylsulfureux

C'est un liquide incolore, fumant légèrement à l'air. Sa densité est de 1,357. L'eau le décompose en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique avec régénération d'acide éthylsulfureux.

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



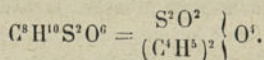
§ 272. Le *sulfite d'éthyle* ou *éther sulfureux* se forme par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool anhydre. On maintient le mélange de ces deux corps pendant quelque temps à la température de 60 degrés, puis on distille. On n'a pu, jusqu'à présent, l'obtenir d'une manière directe en faisant réagir l'acide sulfureux sur l'alcool.

Le sulfite d'éthyle est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur rappelle celle de la menthe. Sa saveur, fraîche d'abord, devient bientôt brûlante. Sa densité est de 1,08 à 16 degrés; il bout à 160 degrés. Il brûle avec une flamme bleuâtre accompagnée d'une forte odeur sulfureuse.

L'alcool le dissout en toutes proportions; l'air humide le décompose, le chlore l'attaque énergiquement. Sous l'influence des rayons solaires, on obtient des cristaux de sesquichlorure de carbone, ainsi qu'un liquide fumant à l'air, qui n'est autre qu'un mélange de chlorure de sulfuryle et d'*aldéhyde perchlorée*.

La potasse en excès saponifie cet éther avec formation d'alcool et de sulfite.

La composition du sulfite d'éthyle est représentée par la formule



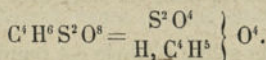
ÉTHERS SULFURIQUES.

L'acide sulfurique étant bibasique donne naissance à deux éthers, l'un acide, désigné sous le nom d'*acide sulfovinique*, ou *éthyl-sulfurique*, l'autre neutre, désigné sous le nom d'*éther sulfatique* ou de *sulfate d'éthyle*.

ACIDE SULFOVINIQUE. (Éq. = 126.)

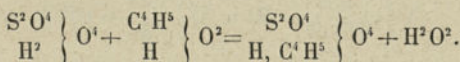
§ 273. Lorsqu'on fait un mélange d'acide sulfurique au maximum de concentration et d'alcool anhydre sans prendre de précaution, on observe un assez grand dégagement de chaleur. Si l'on étend d'eau la liqueur refroidie, puis qu'on y ajoute du carbonate de baryte en poudre fine, du sulfate de baryte se dépose, tandis que l'eau retient en dissolution un sel particulier formé par cette base. La dissolution de ce sel, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer sous la forme de tables incolores d'une grande beauté. Cette dissolution, décomposée par une quantité convenable d'acide sulfurique, donne du sulfate de baryte qui se précipite, tandis que l'acide qui y existait primitivement demeure dissous.

La composition de cet acide est représentée par la formule



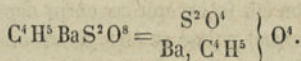
On le désigne sous le nom d'*acide sulfovinique* ou d'*acide éthylsulfurique*.

Il dérive naturellement de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. En effet, on a



Dans les sulfovinates, l'équivalent d'eau basique qui fait partie de l'acide est remplacé par la base du sel. Ainsi le sulfovinatate de
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

baryte est représenté par la formule



Ces sels sont considérés, par certains chimistes, comme des sulfates doubles à base métallique et d'oxyde d'éthyle.

L'acide sulfovinique concentré dans le vide sec se présente sous la forme d'un liquide sirupeux, incolore, dont la saveur est fort aigre. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau. L'éther ne le dissout pas.

L'acide sulfovinique s'altère spontanément à la longue. La chaleur détruit l'acide concentré, de l'éther se dégage, et l'on obtient de l'acide sulfurique étendu; si l'on chauffe plus fortement, la matière se charbonne, et l'on observe un dégagement de gaz oléfiant et d'acide sulfureux.

L'acide sulfurique et l'acide azotique le décomposent à chaud.

Les sulfovinates sont solubles dans l'eau; frottés entre les doigts, ils produisent la sensation des substances grasses; ils présentent un aspect nacré. La distillation les détruit; il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, du gaz oléfiant et de l'acide sulfureux; il se condense en outre un liquide oléagineux de composition assez complexe, auquel on donne le nom d'*huile de vin pesante*; la cornue retient un mélange de sulfate et de charbon. Distillés à l'état sec avec de l'hydrate de potasse, ils donnent de l'alcool; si l'on remplace la potasse par de l'acide sulfurique, on obtient un mélange d'alcool et d'éther. Leur solution aqueuse se décompose par l'ébullition, et la décomposition une fois commencée s'accélère de plus en plus, parce que l'acide sulfurique qui en résulte s'empare d'une portion de la base et met en liberté l'acide sulfovinique, qui est bien plus altérable que ses sels. Il suffit, suivant M. Kolbe, d'ajouter à la liqueur un peu de potasse caustique pour empêcher cette décomposition de se produire.

L'acide sulfovinique est le type d'une série d'acides désignés sous le nom d'*acides viniques*, qui sont constitués de la même manière, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater à mesure que nous passerons en revue les divers homologues de l'alcool.

§ 274. Dans l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool, alors qu'on fait intervenir ces corps dans des proportions telles que tout l'alcool puisse se changer en acide sulfovinique, on n'arrive jamais, de quelque façon qu'on opère et quelque prolongé que soit le contact, à une transformation complète, mais seulement à une limite fixe qu'on ne peut pas dépasser. Entre les quatre corps existant dans le mélange acide, alcool, éther acide et eau, il s'établit un certain équilibre évidemment variable avec la proportion des quatre éléments existant dans le mélange, mais constant pour une proportion déterminée.

§ 275. Si, au lieu d'opérer ainsi que nous l'avons dit précédemment, on mêle par petites portions à la fois l'acide sulfurique et l'alcool préalablement refroidis, et si l'on maintient le mélange à zéro, il ne se produit rien tout d'abord; mais, par un contact prolongé, les deux corps mis en présence réagissent l'un sur l'autre et produisent un acide sulfovinique particulier, dont les sels, différents des sulfovinates ordinaires, se transforment en ces derniers lorsqu'on fait bouillir leur dissolution. Ces résultats intéressants, signalés récemment par M. Berthelot, confirment pleinement les observations antérieures de MM. Svanberg et Gerhardt relativement à la formation d'un acide différent de l'acide sulfovinique et plus altérable que ce dernier.

ACIDE ISÉTHIONIQUE. (Éq. = 126.)

§ 276. A côté de l'acide sulfovinique nous placerons une combinaison isomère qu'on désigne sous le nom d'acide *iséthionique*.

Ce produit, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le sulfate de carbyle dont j'ai signalé la formation (§ 65), peut également s'obtenir par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur l'alcool. On le trouve encore dans les résidus de la préparation de l'éther.

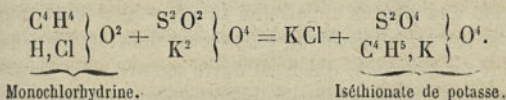
Pour obtenir cet acide en forte proportion, on fait arriver avec précaution des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu, maintenu dans un mélange de glace et de sel, de manière à obtenir un liquide jaunâtre et huileux. On ajoute alors

de l'eau, puis on fait bouillir pendant quelque temps. On sature enfin la liqueur par du carbonate de baryte.

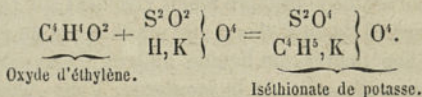
L'iséthionate de baryte permet d'obtenir les autres iséthionates par double décomposition au moyen des sulfates solubles.

Quant à l'acide libre, on le prépare 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.

La formation de l'acide iséthionique, ou, pour être plus correct, celle des iséthionates, se rattache de la manière la plus nette au glycol et à l'oxyde d'éthylène, dont on peut le faire dériver facilement. Qu'on chauffe, en effet, en tubes scellés, à la température de 180 degrés, la monochlorhydrine du glycol avec une solution de sulfite de potasse, et l'on obtiendra du chlorure de potassium et de l'iséthionate de potasse, ainsi que l'exprime l'équation



D'une autre part, l'oxyde d'éthylène et le bisulfite de potasse, chauffés à 100 degrés en vase clos, molécule à molécule, se soudent l'un à l'autre et se changent en iséthionate. En effet, on a



§ 277. L'acide iséthionique est un liquide visqueux, très-acide, qui décompose le sel marin ainsi que les acétates. Il supporte une température de 150 degrés sans se décomposer, mais il noircit lorsqu'on le chauffe plus fortement. Il forme avec les différents oxydes des sels solubles et cristallisables.

Les iséthionates se distinguent des sulfovinates par une stabilité beaucoup plus grande. On peut, en général, les chauffer jusqu'à 200 degrés sans en opérer la décomposition.

Lorsqu'on fait fondre un iséthionate avec de l'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un mélange de carbonate, de sulfate et de sulfite, dont la proportion varie suivant la température à laquelle on a porté le mélange des matières réagissantes.

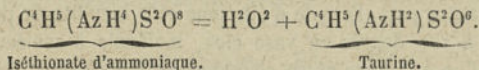
Le sel de potasse forme des prismes rhomboïdaux qui se conservent parfaitement à l'air et qui sont inaltérables à la température de 350 degrés.

Le sel de baryte se présente sous la forme de prismes hexagonaux anhydres qui fondent à 320 degrés en un liquide incolore sans se décomposer. Une température plus élevée le détruit en dégageant un liquide d'une odeur pénétrante.

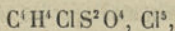
Le sel de cuivre forme des prismes droits à base rhombe qui perdent environ 20 pour 100 d'eau de cristallisation à 140 degrés.

L'iséthionate d'ammoniaque affecte la forme d'octaèdres bien définis qui conservent leur transparence dans le vide et n'éprouvent pas de perte de poids à 120 degrés. Une température d'environ 230 degrés détermine la séparation de 1 molécule d'eau; le sel ammoniacal se transforme dans ces circonstances en *amide iséthionique*, qui n'est autre chose que la *taurine*.

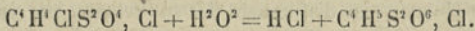
Cette transformation s'explique au moyen de l'équation



Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur l'iséthionate de potasse sec. Il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore, puis, vers 200 degrés, un liquide huileux d'une odeur pénétrante qui rappelle celle de la moutarde. L'eau décompose ce produit, dont la composition est représentée par la formule

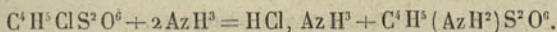


en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide chloréthylsulfureux

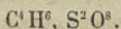


Ce dernier, chauffé à 100 degrés avec de l'ammoniaque, fournit

de la taurine, ainsi que l'exprime l'équation



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



SULFATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER SULFATIQUE. (Éq. = 154.)

Ce composé s'obtient, suivant M. Wetherill, en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'éther bien pur et complètement privé d'eau, qu'il faut avoir soin de refroidir énergiquement.

Lorsque le liquide a pris la consistance d'un sirop épais, on l'agite avec un mélange formé de 4 volumes d'eau pour 1 d'éther. Par le repos, il se sépare deux couches : l'inférieure formée d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau ; la supérieure étherée renfermant le sulfate d'éthyle en dissolution. L'agitation avec un lait de chaux, l'évaporation au bain-marie, des lavages à l'eau, et finalement la dessiccation dans le vide sec, fournissent le sulfate d'éthyle à l'état de pureté.

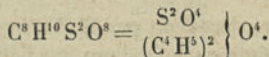
C'est un liquide incolore, d'une consistance oléagineuse. Sa saveur est âcre et brûlante, son odeur est analogue à celle de la menthe.

Sa densité est de 1,120. Il se décompose entre 130 et 140 degrés, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

L'eau le décompose lentement à froid et rapidement à chaud ; la liqueur qui est fortement acide renferme un mélange d'acide méthionique, d'acide iséthionique et d'acide sulfovinique.

Le gaz ammoniac est absorbé par le sulfate d'éthyle ; il paraît se former le sel ammoniacal d'un acide amidé, l'*acide sulféthamique*.

La composition du sulfate d'éthyle est représentée par la formule



ÉTHERS CARBONIQUES.

On connaît deux éthers carboniques : l'un acide, l'*acide carbovinique*, qui correspond aux bicarbonates ; le second, parfaitement neutre, qui correspond aux carbonates ordinaires. Nous allons les passer successivement en revue.

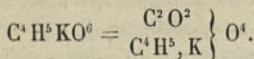
ACIDE CARBOVINIQUE. (Éq. = 80.)

§ 278. On ne connaît cet acide qu'en combinaison avec la potasse. Ce sel s'obtient facilement en faisant dissoudre dans l'alcool absolu, jusqu'à saturation, de l'hydrate de potasse solide et faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique jusqu'à refus. Il faut avoir bien soin d'éviter une élévation de température qui ne manquerait pas de se produire, résultat auquel on parvient en maintenant le vase qui contient les matières dans une terrine remplie d'eau froide. Il se forme un abondant dépôt cristallin composé de carbonate, de bicarbonate et de *carbovinate de potasse*. On jette ce dépôt sur un filtre, puis on le lave à l'éther, qui entraîne la potasse demeurée libre. On délaye ensuite le produit cristallisé dans l'alcool absolu, qui dissout seulement le carbovinate, d'où on le précipite par l'éther.

Le précipité séché rapidement se présente sous la forme de lames nacrées douées d'un grand éclat. L'eau le décompose en alcool et bicarbonate de potasse.

A la distillation il donne un gaz inflammable, un liquide d'une odeur suave, et laisse un résidu de carbonate mêlé de charbon.

La composition du carbovinate de potasse est représentée par la formule



CARBONATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER CARBONIQUE.

(Éq. = 118.)

§ 279. Cet éther, découvert par M. Eutling, s'obtient en faisant agir le potassium ou le sodium sur l'éther oxalique sous

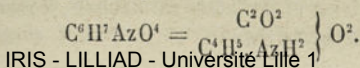
l'influence de la chaleur. Il se dégage, en même temps que cet éther carbonique et pendant toute la durée de la distillation, de l'oxyde de carbone. Le résidu de l'opération est de l'oxalate de potasse.

Il est important d'éviter l'emploi d'un excès de sodium dans cette préparation, ce métal décomposant à son tour l'éther carbonique avec dégagement de gaz et production d'alcool, ainsi qu'il résulte des observations de M. Gal.

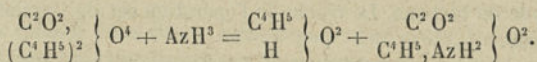
Pour préparer ce produit, on introduit l'éther oxalique dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient; on chauffe légèrement l'éther oxalique, soit à la lampe, soit au moyen de quelques charbons, puis on y projette successivement des globules de potassium ou de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; dès que ce terme est atteint, on chauffe plus fortement pour distiller le produit qui vient se condenser dans le récipient; on le lave à l'eau, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

On peut se procurer beaucoup plus commodément ce produit en maintenant à la température de 80 degrés un mélange d'éther oxalique et d'éthylate de sodium. De l'oxyde de carbone se dégage, et l'on obtient par la distillation un liquide qui renferme, indépendamment de l'éther carbonique, de l'alcool et de l'éther dont on peut le débarrasser par la rectification.

Ainsi préparé, l'éther carbonique est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur douce et aromatique. Sa densité est de 0,965; la densité de sa vapeur est égale à 4, 1. Il bout à 126 degrés. Une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse ne l'altère que faiblement à froid; à chaud, la décomposition est rapide. On obtient un carbonate, et il se dégage de l'alcool. Une dissolution aqueuse d'ammoniaque attaque rapidement l'éther carbonique, de l'alcool se régénère, et, si l'on soumet la liqueur à l'évaporation, il se sépare bientôt une belle matière cristallisée, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, à laquelle on donne le nom d'*uréthane*, et qui ne serait autre chose qu'un *éther carbamique*. La composition de ce produit est exprimée par la formule

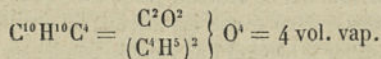


La formation de l'éther carbamique s'explique facilement au moyen de l'équation



Le chlore agit sur l'éther carbonique de la même manière que sur l'éther oxalique. A la lumière diffuse, il enlève seulement 4 molécules d'hydrogène et donne naissance à de l'éther carbonique bichloré. Fait-on intervenir la lumière solaire, le chlore s'empare de la totalité de l'hydrogène et donne naissance à de l'éther carbonique perchloré.

La composition de l'éther carbonique est représentée par la formule



ÉTHERS SULFOCARBONIQUES.

ACIDE SULFOCARBOVINIQUE OU XANTHIQUE.

(Éq. = 122.)

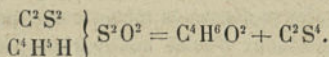
§ 280. En faisant agir l'acide sulfocarbonique (sulfure de carbone) sur une dissolution alcoolique de potasse, on obtient une combinaison qui correspond au carbovinat de cette base, et qui n'en diffère qu'en ce que l'acide carbonique s'y trouve remplacé par une proportion équivalente d'acide sulfocarbonique. Le sel ainsi formé se sépare par l'évaporation sous la forme d'aiguilles soyeuses entrelacées. Ce produit se dissout avec facilité dans l'alcool et dans l'eau, mais il est insoluble dans l'éther.

Sec, il supporte une température de 200 degrés sans s'altérer; dissous, il se décompose au-dessous de 100 degrés. Soumise à la distillation, la solution donne de l'alcool, de l'acide sulfhydrique, du sulfure de carbone et de l'acide carbonique; il reste pour résidu du sulfure de potassium.

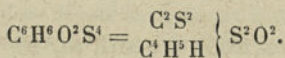
La dissolution du sulfocarbovinat de potasse est décomposée par l'acide chlorhydrique étendu; le liquide prend une apparence laiteuse, et bientôt il se sépare une huile pesante, incolore, qui constitue l'acide sulfocarbovinique à l'état de liberté.

Cet acide possède une saveur à la fois acide, astringente et amère. Il rougit le papier de tournesol et finit par le blanchir. Il est très-inflammable et brûle en répandant l'odeur de l'acide sulfureux.

Une température supérieure à 25 degrés le décompose; il se trouble, s'échauffe, se met à bouillir et se dédouble en alcool et sulfure de carbone, ainsi que l'exprime l'équation



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

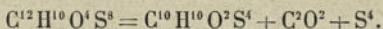
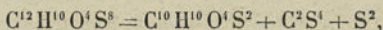


BIOXYSULFOCARBONATE D'ÉTHYLE. (Éq. = 242.)

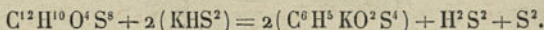
§ 281. Ce composé prend naissance dans l'action réciproque de l'iode et du sulfocarbovinat de potasse. En abandonnant la dissolution alcoolique à l'évaporation spontanée, la combinaison se sépare, au bout de quelques jours, sous la forme de cristaux lamelleux, qu'il suffit de laver à l'eau pure pour les débarrasser d'une petite quantité d'iodure de potassium qui les souille. Ce produit fond à la chaleur de la main en une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, d'une odeur persistante, mais qui n'a rien de la fétidité des composés sulfurés.

Il est très-soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther. Sa dissolution ne précipite pas la plupart des sels métalliques. Le sublimé corrosif y fait naître un précipité blanc qui noircit à 40 degrés, et le bichlorure de platine y détermine, au bout de quelque temps, la formation d'un précipité brun pulvérulent. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à se décomposer vers 130 degrés. Il passe à la distillation de l'oxyde de carbone

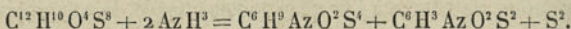
et de l'acide carbonique, du sulfure de carbone, du sulfocarbonate d'éthyle et du disulfocarbonate d'éthyle; le résidu, de couleur brun jaunâtre, se compose d'un mélange de soufre avec une petite quantité d'un corps brun peu fusible, soluble dans l'alcool et l'éther. En considérant ce dernier produit comme secondaire, la formation de ces différentes substances peut facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :



Une solution de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement, du soufre se dépose en même temps qu'on observe un dégagement tumultueux d'acide sulfhydrique; la liqueur étant soumise à l'évaporation laisse déposer des cristaux de sulfocarbonate de potasse parfaitement pur. C'est ce qu'exprime l'équation

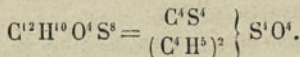


Lorsqu'on fait passer dans sa dissolution alcoolique un courant de gaz ammoniac, le liquide se trouble bientôt par la formation d'un dépôt de soufre; l'évaporation de la liqueur filtrée fournit deux produits bien définis, savoir: du sulfocarbonate d'ammoniaque et de la *xanthogénamide*



On sépare facilement l'amide du sel ammoniacal au moyen de l'éther anhydre, qui ne dissout que le premier de ces produits.

La composition du bioxysulfocarbonate d'éthyle est représentée par la formule



ÉTHER SULFOCARBONIQUE. (Éq. = 134.)

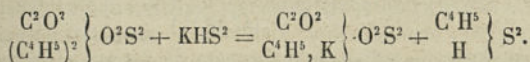
§ 282. Ce produit, qui correspond à l'éther carbonique, s'obtient en assez forte proportion par la distillation sèche du composé qui prend naissance dans l'action réciproque de l'iode et

du sulfocarbonat de potasse. Le liquide condensé dans le récipient est soumis à de nouvelles rectifications ; on ne recueille que le produit qui distille entre 160 et 162 degrés. Ce dernier constitue l'éther sulfocarbonique pur.

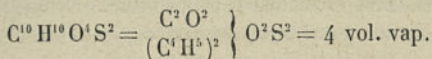
C'est un liquide incolore et limpide, d'une densité de 1,032 à 1 degré. Son odeur éthérée a quelque chose d'agréable. Il réfracte fortement la lumière. Insoluble dans l'eau pure, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide chlorhydrique ne l'altère pas, il en est de même de l'acide sulfurique étendu. L'acide azotique concentré le détruit à chaud, il y a dégagement de vapeurs nitreuses. On peut le faire bouillir sur de l'oxyde de mercure calciné sans qu'on observe la moindre altération.

Lorsqu'on l'abandonne pendant quelques heures avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potasse, en ayant soin de refroidir à zéro, il se dépose des cristaux d'éthylsulfocarbonate de potasse, tandis que les eaux mères retiennent beaucoup de mercaptan. C'est ce qu'exprime l'équation



La composition de ce produit est exprimée par la formule



DISULFOCARBONATE D'ÉTHYLE. (Éq. = 150.)

§ 283. Ce composé prend naissance dans la réaction de l'éther chlorhydrique sur le xanthate de potasse. Il se forme pareillement dans la distillation sèche du bioxysulfocarbonate d'éthyle.

C'est un liquide d'un jaune pâle. Sa saveur est douceâtre, son odeur a quelque chose d'éthéré. Sa densité est de 1,070 à 18 degrés. Il est peu combustible et bout à 200 degrés.

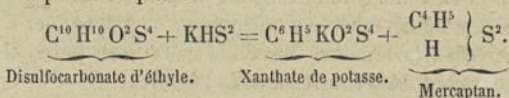
Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Le potassium ne l'attaque que faiblement, même à chaud.

L'acide chlorhydrique ne l'altère pas. Un mélange d'acides

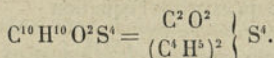
azotique et sulfurique fumants l'attaque vivement, en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses.

Une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse le convertit en un mélange de xanthate de potasse et de mercaptan, ainsi que l'exprime l'équation

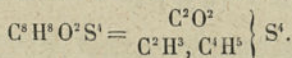


Une dissolution aqueuse d'ammoniaque n'agit pas sur ce composé; mais lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac à travers sa dissolution alcoolique, et qu'on abandonne le mélange pendant vingt-quatre heures en vases clos, la réaction est complète; il se dégage, lorsqu'on distille, du sulfhydrate d'ammoniaque et du sulfure d'éthyle, tandis que le résidu renferme de la *xanthogénamide*.

La composition du disulfocarbonate d'éthyle est représentée par la formule



En distillant un mélange de xanthate de potasse et de sulfométhylate, on obtient une huile qui bout à 179 degrés et dont les propriétés sont entièrement comparables à celles du produit précédent. Sa composition est exprimée par la formule



C'est le disulfocarbonate d'éthyle et de méthyle.

En remplaçant le sulfométhylate par le sulfamylate dans l'expérience précédente, on obtiendrait le disulfocarbonate d'éthyle et d'amyle.

XANTHOGÉNAMIDE OU URÉTHANE SULFURÉE.

(Éq. = 105.)

§ 284. Cette amide, qui prend naissance dans l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'éther xanthique du disulfocarbonate ou du bioxysulfocarbonate d'éthyle, cristallise par l'éva-

poration spontanée d'une dissolution alcoolique en prismes rhomboïdaux obliques, ou en octaèdres souvent très-volumineux qui fondent à 36 degrés.

La distillation sèche la décompose : il se dégage du mercaptan et des vapeurs d'acide cyanique. C'est ce qu'exprime l'équation



Le résidu renferme de l'acide cyanurique si l'on n'élève pas trop la température.

La solution de la xanthogénamide est neutre et ne précipite pas l'azotate d'argent, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, mais elle forme des précipités dans les dissolutions de sublimé corrosif et de bichlorure de platine.

Les oxydes de mercure, de plomb et d'argent décomposent la xanthogénamide en produisant des sulfures ; il se dégage en même temps un corps qui provoque le larmolement à un très-haut degré, et dont l'odeur rappelle celle de l'acroléine.

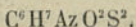
L'acide azotique attaque vivement la xanthogénamide et donne un acide particulier.

Lorsqu'on fait passer de l'acide azoteux dans de l'eau tenant en suspension de la xanthogénamide réduite en poudre, cette substance fond, et bientôt il se sépare des cristaux en même temps que l'eau se colore en bleu par l'excès d'acide azoteux ; il se forme dans cette réaction un produit particulier que M. Debus, à qui l'on doit une étude approfondie de tous ces corps, a donné le nom d'*oxysulfocyanate d'éthyle* :



Le chlorure de cuivre forme avec la xanthogénamide plusieurs combinaisons bien définies.

La composition de la xanthogénamide est représentée par la formule

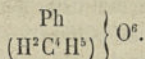


Éthers à radicaux d'acides tribasiques.

ÉTHERS PHOSPHOREUX.

§ 285. L'acide phosphoreux étant triatomique et bibasique ne peut échanger que 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de métal, tandis qu'on peut y remplacer successivement chaque équivalent d'hydrogène par 1 équivalent d'éthyle et donner ainsi naissance à trois éthers distincts dont les deux premiers sont acides et le troisième neutre. On connaît ainsi :

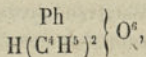
1° Un *acide diéthylphosphoreux* monobasique



Cet acide, qui résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur l'alcool à $\frac{90}{100}$, est incristallisable et se présente sous la forme d'une masse blanche, friable et déliquescente. Très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, il est insoluble dans l'éther qui le précipite de sa dissolution alcoolique.

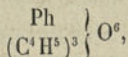
Il forme des sels qui pour la plupart refusent de cristalliser.

2° Un *acide diéthylphosphoreux*

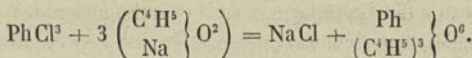


dont jusqu'à présent on ne connaît que les sels.

3° Un *phosphite triéthylique* neutre



qu'on obtient en faisant agir le trichlorure de phosphore sur l'éthylate de soude sec, ainsi que l'exprime l'équation



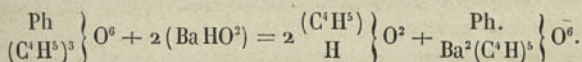
Le phosphite triéthylique est un liquide neutre huileux, dont l'odeur est particulière et désagréable.

Sa densité est de 1,075 à 15 degrés. Il bout à 191 degrés.

L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il brûle avec une flamme bleuâtre.

Traité par l'hydrate de baryte, il échange facilement 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de baryum avec séparation d'alcool. On a beau prolonger le contact, on ne peut lui enlever son troisième équivalent d'éthyle, ce qui établit nettement la triatomicité et la dibasicité de l'acide phosphoreux.

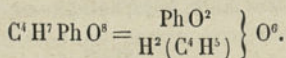
La réaction s'exprime au moyen de l'équation



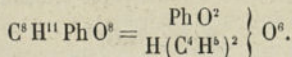
ÉTHERS PHOSPHORIQUES OU PHOSPHATES D'ÉTHYLE.

§ 286. L'acide phosphorique, étant tribasique, engendre par sa réaction sur l'alcool trois éthers, dont deux sont acides et le dernier neutre.

Le premier, l'*acide phosphovinique* ou *acide monoéthylphosphorique*, s'obtient, d'après M. Pelouze, en chauffant un mélange d'alcool à $\frac{9.5}{100}$ et d'acide phosphorique vitreux, à poids égaux, de manière à produire un sirop épais qu'on abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures. C'est un liquide épais, incolore, très-acide, d'où se séparent de petits cristaux solubles en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau. Il forme avec les bases des sels définis qui cristallisent généralement bien. Sa composition est représentée par la formule



Le second, l'*acide diéthylphosphorique*, s'obtient en faisant agir l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool ou sur l'éther. Retiré du sel de plomb purifié par l'acide sulfhydrique et concentré par une douce chaleur, il se présente sous la forme d'un sirop épais qui n'abandonne pas de cristaux avec le temps. Sa composition est représentée par la formule :



Le troisième, l'*éther phosphorique*, est un composé neutre qui prend naissance en même temps que l'acide diéthylphosphorique dans l'action de l'acide phosphorique anhydre sur l'alcool.

On l'obtient facilement, d'après M. de Clermont, en faisant agir l'iodure d'éthyle sur le phosphate d'argent tribasique. La réaction qui commence à froid se complète en abandonnant pendant quelque temps le mélange à la chaleur du bain-marie. Le produit de la réaction est épuisé par l'éther. La liqueur filtrée, chauffée à 100 degrés pour éliminer l'éther, est ensuite distillée dans le vide.

On peut également préparer cet éther, suivant M. Limpricht, en faisant agir au bain-marie l'oxychlorure de phosphore sur l'éthylate de soude.

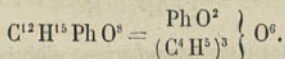
L'éther phosphorique est un liquide incolore, fluide, d'une odeur toute spéciale et dont la saveur est brûlante. Sa densité est de 1,086 à zéro. Il bout à 215 degrés, mais la température s'élève peu à peu vers la fin de la distillation, et l'on peut constater une altération dans le produit.

L'eau le dissout et prend bientôt une réaction acide en donnant naissance à de l'acide diéthylphosphorique. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme éclairante, en répandant d'épaisses fumées blanches.

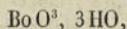
L'ammoniaque en solution alcoolique décompose l'éther phosphorique à 250 degrés avec formation d'éthylamine et de *diéthylphosphate ammonique*.

La composition de l'éther phosphorique est représentée par la formule

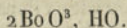


BORATES D'ÉTHYLE OU ÉTHERS BORIQUES.

§ 287. Il existe plusieurs combinaisons d'acide borique et d'éther : l'une correspond à l'acide borique cristallisé



la seconde est un biborate correspondant à l'hydrate

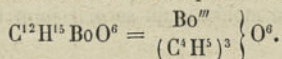


La première s'obtient en faisant passer un courant de chlorure de bore à travers de l'alcool anhydre. Le gaz est vivement absorbé, la liqueur s'échauffe considérablement et se sépare bientôt en deux couches : la supérieure est de l'éther borique impur ; l'autre est une dissolution d'acide chlorhydrique dans l'alcool. Par une rectification conduite avec soin, on obtient l'éther borique à l'état de pureté.

C'est un liquide incolore et très-mobile, d'une odeur agréable. Sa saveur est chaude et amère. Sa densité est de 0,885. La densité de sa vapeur est de 5,14. Il bout à 119 degrés.

L'eau le dissout facilement et le décompose bientôt en alcool et acide borique. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La composition de cet éther est représentée par la formule



Lorsqu'on mêle des poids égaux d'alcool anhydre et d'acide borique fondu réduit en poudre fine, il se dégage beaucoup de chaleur. Si, après avoir chassé l'excès d'alcool par une distillation ménagée, on traite le résidu par l'éther anhydre et qu'on chauffe progressivement la dissolution étherée décantée, jusqu'à 200 degrés, on obtient finalement un résidu visqueux qui se solidifie par le refroidissement. Ce produit, qui possède une légère odeur étherée et une saveur mordicante, se décompose lorsqu'on le distille, en donnant des vapeurs aqueuses et alcooliques, du gaz oléfiant pur et de l'acide borique fondu sans dépôt de charbon. Cet éther peut donc servir avec avantage à la préparation du gaz oléfiant, qui, dans ce cas, est très-pur.

Par sa composition, il est le correspondant du borax.

CYANURATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER CYANURIQUE.

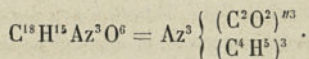
(Éq. = 213.)

§ 288. Nous avons vu précédemment que le résidu de la préparation de l'éther cyanique se prend, par le refroidissement,

en une masse cristalline : ce produit est de l'éther cyanurique brut. En redissolvant ces cristaux dans l'alcool bouillant, et leur faisant subir plusieurs cristallisations, on obtient un produit parfaitement pur.

L'éther cyanurique se présente sous la forme de prismes incolores qui sont quelquefois très-volumineux ; il fond à 95 degrés et bout à 253 ; il est parfaitement neutre. L'alcool le dissout facilement, surtout lorsqu'il est concentré. L'ammoniaque n'exerce aucune action sur lui. Une dissolution très-concentrée de potasse le dédouble en carbonate et éthyliaque.

La composition de l'éther cyanurique est représentée par la formule



Il existe, comme on le voit, entre l'éther cyanurique et l'éther cyanurique, les mêmes relations qu'entre l'acide cyanurique et l'acide cyanurique, la molécule du second étant triple de celle du premier.

Éthers à radicaux d'acides tétrabasiques.

SILICATES D'ÉTHYLE OU ÉTHERS SILICIQUES.

§ 289. L'acide silicique donne naissance à différents éthers qui s'obtiennent par l'action réciproque du chlorure de silicium et de l'alcool absolu.

Quand on verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, une action très-vive se manifeste, accompagnée d'un dégagement abondant de gaz chlorhydrique et d'un abaissement très-appreciable de température.

Lorsque le poids de l'alcool ajouté est sensiblement égal à celui du chlorure de silicium, la température s'élève. Si l'on introduit alors ce mélange dans une cornue de verre, au col de laquelle on adapte un thermomètre et qu'on chauffe légèrement, il se dégage

d'abord du gaz chlorhydrique en abondance, et l'on observe que la presque totalité du liquide distille entre 160 et 180 degrés. Une nouvelle rectification fournit un produit parfaitement pur, bouillant à 166 degrés.

Ce produit est un liquide incolore, limpide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée. Sa densité est de 0,933 à 20 degrés environ. L'eau le décompose lentement en alcool et acide silicique.

Exposé au contact de l'air humide, l'éther silicique finit par se transformer en une masse solide, transparente, molle d'abord, mais qui devient assez dure, au bout d'un certain temps, pour rayer le verre. C'est un hydrate d'acide silicique.

L'éther silicique est combustible et brûle avec une flamme éclairante qui tient en suspension de la silice en poussière très-ténue.

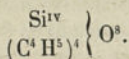
La potasse, la soude et l'ammoniaque le décomposent rapidement.

L'acide sulfurique concentré décompose instantanément l'éther silicique : il y a séparation de silice et formation d'acide sulfovinique.

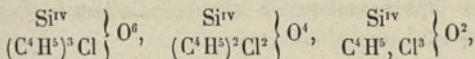
En considérant l'acide silicique hydraté comme quadribasique et représentant par suite sa composition par la formule



celle de l'éther silicique se trouve nécessairement exprimée par



La chlorure de silicium réagit sur l'éther silicique, et, suivant la proportion du chlorure de silicium employé, il y a séparation de 1, 2 ou 3 HO², qui sont remplacés par 1, 2 ou 3 molécules de chlore; on obtient ainsi les trois produits



intermédiaires entre l'éther silicique et le chlorure de silicium, composés désignés par MM. Friedel et Crafts, à qui l'on en doit la découverte, sous les noms de *mono*, *di* et *trichlorhydrine*

silicique, pour rappeler leurs analogies avec les chlorhydrines.

Lorsqu'on remplace l'alcool absolu par l'alcool du commerce dans la préparation de l'éther silicique, on obtient un liquide incolore d'une densité de 1,079, d'une odeur et d'une saveur faibles. Ce produit, qui bout à 350 degrés, se décompose très-lentement au contact de l'eau ; c'est encore un éther silicique, qui renferme la silice et l'éther dans des proportions différentes du précédent.

Lorsque, après avoir ajouté une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther précédent, on soumet le mélange à la distillation, on obtient un produit visqueux qui se solidifie d'une manière complète par le refroidissement en une masse transparente de couleur ambrée. Ce produit constitue un nouvel éther silicique.

Cet éther est inaltérable à l'air ; il se ramollit à peine à 100 degrés. Une température élevée le décompose en silice et en éther sesquibasique qui distille.

Éthers à radicaux d'acides organiques monobasiques.

FORMIATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER FORMIQUE.

(Éq. = 74.)

§ 290. Ce composé, découvert en 1777 par Afzelius, s'obtient en distillant un mélange de 7 parties de formiate de soude desséché, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90 degrés. On agite avec de l'eau distillée le produit condensé dans le récipient, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium.

Cet éther se forme en quantité considérable dans la préparation du fulminate de mercure.

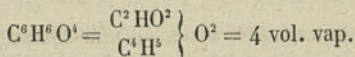
M. Löwig a pareillement signalé sa formation dans la préparation de l'éther oxalique au moyen de l'action de l'acide oxalique desséché sur l'alcool.

L'éther formique est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur éthérée, douce et pénétrante. Sa densité est de 0,915 à 18 degrés ; il bout à 56 degrés environ. L'eau en dissout environ le dixième de son poids ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toute

proportion. Les alcalis le décomposent en régénérant de l'alcool et de l'acide formique.

Le chlore agit sur ce composé comme sur l'éther acétique, et donne une série de produits dérivés par substitution.

La composition de l'éther formique est exprimée par la formule



Nous avons vu, § 213, que telle est la composition de l'acétate de méthyle : ces deux corps renferment, en effet, les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions; ils présentent en outre le même groupement mécanique. Leur point d'ébullition se confond presque, ainsi que leur densité; néanmoins ils présentent d'énormes différences que nous révèle immédiatement l'action des alcalis, le premier se transformant sous cette influence en acide formique et alcool, tandis que le second se scinde en acide acétique et en esprit-de-bois. C'est là l'un des plus curieux exemples d'isomérisie que nous connaissions et qui nous prouve de la manière la plus incontestable l'influence que le groupement des atomes apporte dans les propriétés des corps.

ÉTHÉR CHLOROFORMIQUE. CHLOROXYCARBONATE D'ÉTHYLE.

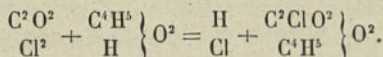
(Éq. = 108,5.)

§ 291. On prépare cet éther en quantités considérables, en versant de l'alcool absolu dans un ballon rempli de gaz chloroxy-carbonique. L'alcool s'échauffe et la réaction se termine assez promptement si l'on a soin d'agiter fréquemment le ballon. Au bout d'un quart d'heure environ, on en extrait le liquide qu'il renferme, auquel on ajoute de l'eau distillée. Le mélange se sépare bientôt en deux couches par le repos, l'une huileuse et pesante, l'autre aqueuse et fortement chargée d'acide chlorhydrique.

Le produit huileux, lavé, séché sur du chlorure de calcium et rectifié sur du massicot, présente les caractères suivants : c'est un liquide incolore, très-mobile, entièrement neutre. Son odeur, délayée dans beaucoup d'air, est assez agréable; sa vapeur respirée pure est suffocante et provoque le larmolement.

Sa densité est de 1,133 à la température de 15 degrés; il bout à 94 degrés.

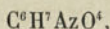
Sa formation s'explique au moyen de l'équation



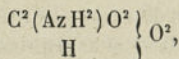
Une dissolution aqueuse d'ammoniaque concentrée détermine par son contact avec cet éther une action des plus violentes. Si l'ammoniaque est employée en excès, l'éther disparaît complètement. Il se forme dans cette réaction du sel ammoniac et de l'uréthane, qu'on peut facilement séparer en agitant le liquide avec de l'éther. La dissolution éthérée, séparée à l'aide d'une pipette, laisse déposer par l'évaporation l'*uréthane* sous la forme d'une matière blanche parfaitement bien cristallisée.

Cette substance fond vers 52 degrés et distille vers 180, quand elle est parfaitement sèche. Humide, elle se décompose sous l'influence de la chaleur en dégageant de grandes quantités d'ammoniaque. Elle se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, d'où elle se sépare en magnifiques cristaux par l'évaporation.

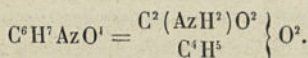
Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



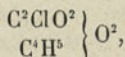
peut être considéré comme l'éther d'un acide amidé,



désigné sous le nom d'*acide carbamique*. En effet, on a



La composition de l'éther chloroformique étant représentée par la formule



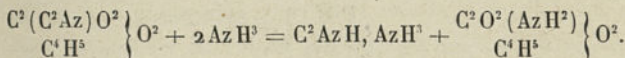
la formation de l'*uréthane* s'expliquerait alors avec la plus grande facilité.

ÉTHÉR CYANOFORMIQUE OU CYANOXYCARBONIQUE. (Éq. = 99.)

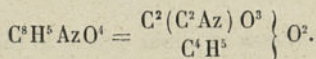
§ 292. Lorsqu'on distille par petites portions à la fois un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'oxaméthane dans les rapports en poids de 3 du premier pour 2 du second, on obtient un produit qui, débarrassé d'oxaméthane par un lavage rapide à l'eau, séché puis rectifié, se présente sous la forme d'un liquide incolore et très-mobile.

Ce composé, qui ne diffère du précédent qu'en ce que le chlore y est remplacé par du cyanogène, bout entre 115 et 116 degrés, sans éprouver d'altération. Son odeur est à la fois éthérée et piquante.

Lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il s'échauffe, suivant M. Weddige à qui l'on en doit la découverte, et donne de longs prismes qui constituent un mélange de cyanhydrate d'ammoniaque et d'uréthane. La formation de ces produits s'explique au moyen de l'équation



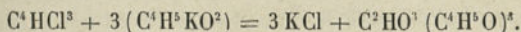
La composition de l'éther cyanocarbonique est représentée par la formule



ÉTHÉR FORMIQUE TRIBASIQUE, OU FORMIATE TRIÉTHYLIQUE.

(Éq. = 148.)

§ 293. En faisant agir le chloroforme sur une dissolution alcoolique de soude, M. Kay s'est procuré un éther formique tribasique dont la génération s'explique facilement au moyen de l'équation



En reprenant le produit de la réaction par l'eau, le chlorure de potassium se dissout et l'éther se sépare sous la forme d'une huile qu'on purifie par plusieurs rectifications.

L'éther formique tribasique est un liquide incolore dont l'odeur est forte et aromatique. L'eau le dissout à peine, l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Il bout entre 145 et 146 degrés. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se dédouble en acide formique et acide éthylsulfurique.

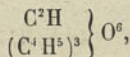
Distillé sur du perchlorure de phosphore, il fournit un liquide pesant, insoluble dans l'eau, dont l'odeur rappelle celle du chloroforme.

Il absorbe le gaz chlorhydrique, le mélange, se décompose sous l'influence de la chaleur en produisant de l'éther formique.

La constitution de ce produit comme éther éthylique de l'acide formique se conçoit difficilement. On se l'expliquerait facilement, au contraire, en le considérant comme dérivant d'un homologue inférieur de la glycérine



dont il deviendrait alors la triéthylène



le chloroforme en constituant par suite la trichlorhydrine.

ACÉTATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER ACÉTIQUE. (Éq. = 88.)

§ 294. Cet éther, découvert en 1759 par le comte de Lauragais, s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 6 parties d'alcool très-concentré, de 4 parties d'acide acétique cristallisable et de 1 partie d'acide sulfurique. Ce mélange est introduit dans une cornue de verre au col de laquelle on adapte un récipient bitubulé qu'on refroidit par des affusions d'eau. Lorsqu'on a recueilli dans le récipient une quantité de liquide sensiblement égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. On lave alors l'éther avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il entraîne toujours en proportion assez notable; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie.

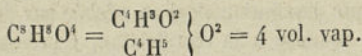
On peut dans cette préparation remplacer l'acide acétique libre

par un acétate. A cet effet, on introduit dans une cornue 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 60 parties d'alcool à 90 degrés. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux qui sature l'acide libre, puis rectifié au bain-marie sur du chlorure de calcium.

L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur douce et éthérée. Il brûle avec une flamme jaunâtre. Sa densité à 15 degrés est de 0,89. La densité de sa vapeur est égale à 3,067. Il bout à 74 degrés. L'eau en dissout environ $\frac{1}{7}$ de son volume; l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Les dissolutions de potasse et de soude caustique le transforment rapidement, à l'ébullition, en alcool et en acide acétique. L'ammoniaque le convertit rapidement en alcool et en *acétamide*.

Le chlore l'attaque lentement à la lumière diffuse, rapidement au soleil, et donne une série de produits dérivés par substitution, dont le dernier terme, entièrement exempt d'hydrogène, a reçu le nom d'*éther acétique perchloré*. Le cadre trop restreint de cet Ouvrage ne nous permet pas de donner une description des produits qui en résultent.

La composition de l'éther acétique est représentée par la formule



BUTYRATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER BUTYRIQUE.

(Éq. = 116.)

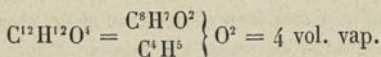
§ 295. Cet éther s'obtient très-facilement en faisant bouillir pendant quelques minutes un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'acide sulfurique. Il se sépare bientôt un liquide très-mobile qu'on purifie en le lavant avec un lait de chaux, le faisant digérer sur du chlorure de calcium, et le rectifiant ensuite.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur éthérée agréable qui rappelle celle de l'ananas; sa saveur est douceâtre. Sa densité est de 0,902 à zéro. La densité de sa vapeur est de 4,04. Il bout à 119 degrés. Peu soluble

dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. On l'emploie quelquefois pour bonifier les eaux-de-vie.

Les dissolutions alcalines décomposent rapidement l'éther butyrique à la température de l'ébullition, en régénérant de l'alcool et de l'acide butyrique. Agité dans un flacon avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il disparaît au bout d'un certain temps, en donnant naissance à de l'alcool et à de la *butyramide*, que l'évaporation de la liqueur abandonne sous la forme de belles paillettes cristallines.

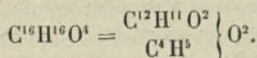
La composition de l'éther butyrique est représentée par la formule



§ 296. Si l'on dissout dans l'alcool concentré les différents acides homologues de l'acide acétique, tels que les acides valérique, caproïque, caprylique, margarique, etc., puis qu'on fasse passer à travers ces dissolutions un courant de gaz chlorhydrique sec, il ne tarde pas à se séparer une couche huileuse qui vient nager à la surface de la liqueur. Celle-ci, soumise à plusieurs lavages avec une dissolution alcaline, séchée sur du chlorure de calcium, puis soumise à la rectification, représente l'éther de l'acide dissous dans l'alcool.

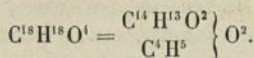
On obtient de la sorte une série de composés dont je me bornerai à indiquer les principales propriétés.

§ 297. Le *caproate d'éthyle* est une huile incolore dont l'odeur rappelle celle du butyrate d'éthyle. Sa densité à l'état liquide est de 0,882. Sa densité de vapeur est représentée par le nombre 4,96. Il bout à 162 degrés. Sa composition est représentée par la formule

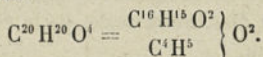


§ 298. L'*céanthylate* ou *heptylate d'éthyle* est un liquide incolore, limpide, très-réfringent, d'une odeur agréable de fruits. Sa densité est de 0,874 à 24 degrés. Un froid de — 18 degrés ne le fait pas changer d'état. Il bout entre 187 et 188 degrés. Sa

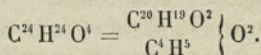
composition est représentée par la formule



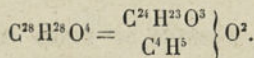
§ 299. Le *caprylate d'éthyle* est un liquide incolore, très-mobile. Son odeur rappelle celle des ananas. Sa densité à l'état liquide est de 0,873 à 15 degrés. Sa densité sous forme gazeuse est égale à 6,10. Il bout à 214 degrés. Sa composition est représentée par la formule



§ 300. Le *caprate d'éthyle* est un liquide huileux, incolore, limpide. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,862. Il bout vers 238 degrés. Sa composition est représentée par la formule



§ 301. Le *laurate d'éthyle* est un liquide huileux, incolore; il possède une odeur de fruits agréable. Insoluble dans l'eau, il se dissout en faibles proportions dans l'alcool; l'éther le dissout mieux. Il se solidifie à - 10 degrés. Sa densité est de 0,867 à 19 degrés. Sa densité sous forme gazeuse est égale à 8 environ. Il bout à 269 degrés en se décomposant partiellement. Sa composition est représentée par la formule



BENZOATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER BENZOÏQUE.

(Éq. = 150.)

§ 302. Ce composé se prépare en faisant passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide benzoïque dans l'alcool concentré. Si le courant gazeux est soutenu pendant un temps suffisant, l'éthérification de l'acide benzoïque est complète.

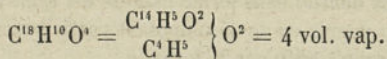
On peut également donner naissance à ce produit en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool absolu; de l'acide chlorhydrique prend naissance, et l'on obtient en même temps de l'éther benzoïque qu'on peut précipiter, en ajoutant au liquide alcoolique un excès d'eau. Dans ce cas comme dans le précédent, après avoir lavé le liquide huileux à l'eau pure, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille; on l'obtient ainsi parfaitement pur.

Ce même éther benzoïque paraît se former également, suivant M. Deville, dans la distillation sèche de la résine de benjoin et de la résine de Tolu.

A l'état de pureté, le benzoate d'éthyle est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique fort agréable. Sa densité est de 1,054 à 10 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,07. Il bout à 209 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse le convertit en alcool et acide benzoïque. La chaux potassée le change à 200 degrés en un mélange d'acides benzoïque et acétique.

Le gaz ammoniac sec, ainsi que sa dissolution aqueuse ou alcoolique, le convertit à la longue en alcool et en *benzamide*. La composition de l'éther benzoïque est représentée par la formule



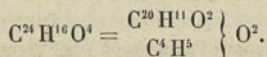
CUMINATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER CUMINIQUE.

(Éq. = 192.)

§ 303. Ce composé s'obtient à la manière de l'éther benzoïque, en faisant passer du gaz chlorhydrique jusqu'à refus dans une dissolution alcoolique d'acide cuminique. Dès que le gaz cesse d'être absorbé, le liquide est chauffé doucement pour déterminer le départ du gaz acide excédant, ainsi que de l'alcool. On distille ensuite à feu nu; puis, après avoir lavé le liquide condensé dans le récipient avec de l'eau alcalisée, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

C'est un liquide incolore et plus léger que l'eau. Son odeur suave rappelle celle des pommes de reinette. Il bout à 240 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée de 6,65. Cette vapeur s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleuâtre. La potasse le dédouble en acide cuminique et alcool. L'ammoniaque le convertit en *cuminamide*.

La composition de l'éther cuminique est exprimée par la formule



Éthers lactiques.

§ 304. L'acide lactique diatomique et monobasique est susceptible de donner naissance à plusieurs dérivés éthylés sur l'étude desquels nous donnerons quelques détails lorsque nous nous occuperons de cet acide et dont les propriétés dépendent de la molécule d'hydrogène qui est remplacée par le radical éthyle. Je me bornerai à vous dire ici quelques mots de l'éther salicylique dont l'acide joue, dans la série aromatique, un rôle semblable à celui de l'acide lactique dans la série grasse.

SALICYLATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER SALICYLIQUE.

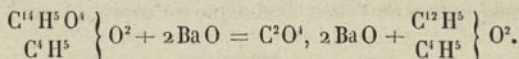
(Éq. = 166.)

§ 305. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide salicylique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique au maximum de concentration. Le produit condensé dans le récipient est lavé avec de l'eau légèrement ammoniacale, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

On peut le préparer plus commodément, suivant M. Drion, en faisant réagir le chlorure de salicyle sur l'alcool absolu.

Le salicylate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable et plus pesant que l'eau. Il se dissout en

faible proportion dans ce liquide. Avec la potasse et la soude, il forme des produits cristallisés qui sont de véritables combinaisons; il se comporte de la même manière avec la baryte et la chaux. Distillé sur un excès de ces bases anhydres, il se convertit en acide carbonique et en *phénate d'éthyle*, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



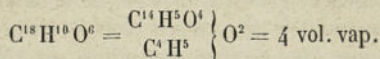
Le chlore et le brome l'attaquent énergiquement en donnant de beaux produits cristallisés dérivés par substitution.

L'acide azotique fumant le convertit en *nitrosalicylate d'éthyle*. Bouilli avec un excès d'acide azotique, il se transforme en *acide picrique*.

L'ammoniaque aqueuse le dissout à la longue en le transformant en alcool et en salicylamide.

Nous n'insisterons pas davantage sur ce produit dont les propriétés sont calquées sur celles du salicylate de méthyle.

La composition du salicylate d'éthyle est représentée par la formule



OXALATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER OXALIQUE.

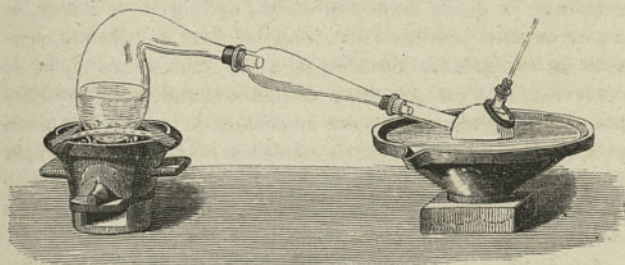
(Éq. = 146.)

§ 306. Cet éther, dont on doit la découverte à M. Thenard, s'obtient par l'action réciproque de l'acide oxalique sec et de l'alcool absolu. On peut en faciliter la production par addition au mélange d'une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les proportions suivantes permettent d'obtenir ce produit en quantité notable. On introduit dans une cornue (*fig. 37*) 4 parties de sel d'oseille et 4 parties d'alcool à 90 degrés centésimaux, puis on ajoute par petites portions 5 parties d'acide sulfurique concentré; on adapte au col de la cornue un récipient bitubulé, puis on procède à la distillation. Le liquide qu'on recueille dans le récipient est un mélange d'éther oxalique,

d'éther ordinaire, d'alcool et d'une petite quantité d'eau. On le traite par l'eau, qui dissout l'alcool et l'acide oxalique libre qui peuvent se trouver entraînés; on le chauffe ensuite au bain-marie pour le débarrasser de l'éther qu'il contient; après quoi on le fait digérer sur du chlorure de calcium; on le rectifie finalement en ne recueillant le produit que lorsqu'il atteint la température de 184 degrés.

Le procédé le plus simple et le meilleur dont on puisse faire usage pour la préparation de cet éther est celui de M. Löwig, qui consiste à faire tomber goutte à goutte sur de l'acide oxalique débarrassé de la majeure partie de son eau de l'alcool qui s'éthérifie aussitôt. L'acide desséché étant disposé dans une cornue,

Fig. 37.



l'éther vient se condenser dans le récipient au fur et à mesure de sa formation. Le liquide ainsi recueilli renferme, indépendamment de l'éther oxalique, une proportion assez notable d'éther formique et un peu d'éther carbonique. Le mélange, soumis à des rectifications ménagées, permet d'obtenir d'abord l'éther formique; en changeant de récipient dès que la température atteint 180 degrés, on obtient de l'éther oxalique parfaitement pur.

2800 grammes d'acide oxalique desséché, soumis à ce traitement, ont fourni à M. Löwig 1800 grammes d'éther oxalique très-pur et 600 grammes d'éther formique.

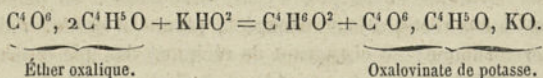
§ 307. L'éther oxalique est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur aromatique et plus pesant que l'eau. Sa densité est de

1,093. La densité de sa vapeur est de 5,078. Il bout à 184 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sec, il se conserve indéfiniment. Mêlé à l'eau, il se décompose graduellement en alcool et acide oxalique. On peut, au moyen de cette décomposition lente, obtenir des cristaux d'acide oxalique volumineux et parfaitement définis.

Le potassium et le sodium réagissent vivement à chaud sur l'éther oxalique et le convertissent en éther carbonique avec dégagement d'oxyde de carbone et formation de produits ulmiques. Tel est le procédé que nous avons décrit, § 279, pour la préparation de cet éther.

Fait-on agir à froid sur l'éther oxalique, non plus le sodium mais un amalgame de ce métal, il se produit une réaction toute différente. Le résidu de ce traitement, agité avec de l'éther, se sépare en deux parties; l'une, insoluble dans ce véhicule, consiste en un mélange d'oxalate de soude, d'un sel mal défini de cette base et d'une substance cristallisant mal, qui, possédant une saveur sucrée, se dédouble au contact de la levûre en alcool et acide carbonique. La partie soluble se sépare de l'éther, par l'évaporation, sous la forme de cristaux bien définis, qui constituent l'éther triéthylé d'un acide tribasique auquel M. Löwig a donné le nom d'*acide désoxalique*.

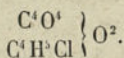
Les dissolutions alcalines bouillantes le décomposent rapidement en alcool et en acide oxalique. Une dissolution alcoolique de potasse, ajoutée à l'éther oxalique en quantité insuffisante pour saturer cet acide, donne naissance à de l'alcool et à de l'oxalovinate de potasse, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



On peut se procurer facilement l'acide libre en décomposant l'oxalovinate de plomb par l'acide sulfurique étendu.

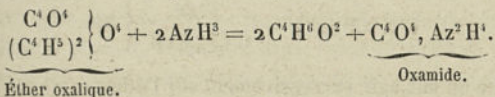
Lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'oxalovinate de potasse sec, on obtient un liquide qui, soumis à la rectification, donne un produit doué d'une odeur suffocante, bouillant à 170 degrés, qui n'est autre que le *chlorure d'éthyl-*

oxalyle



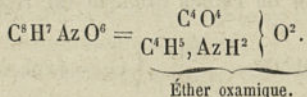
L'alcool et l'eau le décomposent rapidement. L'ammoniaque le transforme en oxaméthane et l'urée en *oxalurate d'éthyle*.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque décompose rapidement l'éther oxalique; il se produit de l'alcool, et il se sépare de l'oxamide sous la forme d'une poussière blanche. Cette réaction peut se formuler au moyen de l'équation

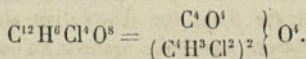


Si l'on fait arriver du gaz ammoniac sec dans de l'éther oxalique en évitant d'employer le gaz alcalin en excès, ou bien encore si l'on fait agir une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'éther oxalique, en évitant pareillement l'intervention d'un excès d'ammoniaque, on obtient par l'évaporation une belle substance cristallisée, qui a reçu de M. Dumas, à qui l'on en doit la découverte, le nom d'*oxaméthane*. Ce produit est l'éther d'un acide amidé, auquel on a donné le nom d'*acide oxamique*.

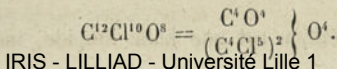
La composition de l'oxaméthane est représentée par la formule



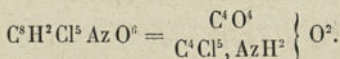
Le chlore donne par sa réaction sur l'éther oxalique des produits de substitution qui varient suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou suivant qu'on fait intervenir la lumière solaire; dans le premier cas on obtient un produit dont la composition est représentée par la formule



Dans le second on obtient



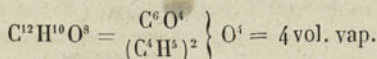
Ce dernier produit, qui ne diffère de l'éther oxalique qu'en ce que la totalité de l'hydrogène s'y trouve remplacée par une quantité équivalente de chlore, a reçu le nom d'*éther perchloroxalique*. Cet éther perchloré, dans son contact avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, se comporte comme l'éther oxalique lui-même et donne naissance à un produit cristallisé qu'on désigne sous le nom de *chloroxaméthane*, lequel n'est autre qu'un éther oxamique perchloré dont la composition est exprimée par la formule



Lorsqu'on fait agir successivement sur l'éther oxalique le zinc éthyle ou l'un de ses homologues, puis l'eau, cet éther échange 2 équivalents d'oxygène contre 2 équivalents du radical monoatomique éthyle ou l'un quelconque de ses homologues, donnant ainsi naissance à des acides particuliers appartenant à la série lactique.

Ces réactions se produisent plus commodément en chauffant dans des tubes scellés l'éther oxalique avec des mélanges de l'iodure alcoolique que l'on veut faire intervenir, et d'un amalgame de zinc. La combinaison zincique réagissant au moment même de sa formation sur l'éther, l'action se trouve facilitée.

La composition de l'éther oxalique est représentée par la formule



SUCCINATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER SUCCINIQUE.

(Éq. = 174.)

§ 308. Ce composé se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide succinique. On obtient une huile ambrée qu'on purifie par des lavages, une digestion sur du chlorure de calcium et la rectification.

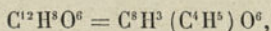
Le succinate d'éthyle est une huile limpide, incolore, peu

soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et brûlant avec une flamme jaune. Il bout à 214 degrés; sa densité est de 1,036. La densité de sa vapeur est égale à 6,22.

La potasse le décompose à la température de l'ébullition, en produisant de l'alcool et du succinate de potasse.

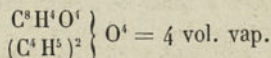
Lorsqu'on chauffe le succinate d'éthyle avec le potassium ou le sodium, de l'hydrogène se dégage, tandis qu'il se sépare par le refroidissement une matière visqueuse de couleur jaune. En traitant cette dernière par l'eau bouillante, on obtient une liqueur jaune surnagée par une couche huileuse qui ne tarde pas à se concréter. Ce produit, redissous dans l'alcool bouillant, se dépose par le refroidissement sous la forme d'une matière blanche, cristalline, d'un aspect velouté, laquelle, traitée par la potasse, se comporte à la manière de l'éther succinique en régénérant de l'alcool et de l'acide succinique.

Sa composition est représentée par la formule



ce qui ferait de ce produit un dérivé de l'acide succinique anhydre dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 équivalent d'éthyle. Le chlore agit sur l'éther succinique surtout sous l'influence de la radiation solaire; l'action étant épuisée, on obtient un produit qui ne diffère de l'éther succinique qu'en ce que la totalité de son hydrogène se trouve remplacée par une proportion équivalente de chlore.

La composition du succinate d'éthyle est représentée par la formule



§ 309. Les acides pyrotartrique, subérique, etc., homologues des acides précédents, engendrent, par leur contact avec l'alcool, des produits semblables.

Les acides tribasiques (citrique, mucique, etc.) se comportent, de leur côté, comme les acides phosphoreux et phosphorique, et donnent naissance à trois éthers distincts, dont deux sont acides et le troisième neutre.

ALCOOL PROPYLIQUE. (Éq. = 60.)

§ 310. On doit la découverte de l'alcool propylique à M. Chancel, qui en signala l'existence dans l'eau-de-vie de marc, et fit connaître quelques-uns de ses éthers.

Néanmoins l'alcool propylique était une substance assez rare, et l'on ne connaissait qu'un très-petit nombre de ses dérivés lorsque, dans ces dernières années, MM. Is. Pierre et Puchot, dans un travail exécuté sur une grande échelle, sont parvenus à se procurer ce produit en quantités assez considérables pour en étudier avec soin les propriétés ainsi que celles de plusieurs de ses dérivés, et par suite fournir aux chimistes les moyens de continuer l'étude de cette substance intéressante.

Lorsque, après avoir extrait la majeure partie de l'alcool fourni par la fermentation de la betterave, des grains, des mélasses, des pommes, etc., on recherche quelle est la nature des produits qui passent au-dessus de 80 à 85 degrés, on y rencontre, ainsi qu'il résulte du travail entrepris à ce sujet par MM. Is. Pierre et Puchot : de l'alcool vinique, des alcools propylique, butylique et amylique.

C'est principalement à la présence de cette dernière substance que les produits alcooliques de la fin d'une rectification doivent leur mauvais goût.

A l'aide de distillations conduites avec beaucoup de soin et en opérant sur de grandes quantités de matière, MM. Pierre et Puchot sont parvenus à isoler les alcools propylique et butylique, et plus particulièrement ce dernier.

En opérant sur des résidus de rectification de flegmes de cidre, ils ont pu retirer jusqu'à 5 à 7 pour 100 d'alcool propylique, et, circonstance fort intéressante à noter, ils ont constaté que celui-ci était presque le seul alcool étranger qui accompagnât l'alcool vinique. Ses homologues supérieurs (butylique, amylique, etc.) ne s'y trouvent qu'en proportions insignifiantes.

Ce sont donc les flegmes de cidre qu'il conviendra de traiter lorsqu'on voudra se procurer des quantités relativement un peu notables d'alcool propylique.

Nous ne saurions entrer ici dans les détails de cette extraction; les personnes qui désireraient les connaître les trouveront dans le travail de ces savants publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXII, p. 234.

§ 311. L'alcool propylique parfaitement pur est un liquide incolore et très-mobile qui bout à 98 degrés. Sa densité est de 0,820 à zéro.

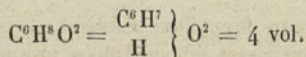
Il possède une odeur agréable de fruits qu'on retrouve, d'une manière beaucoup plus prononcée, dans quelques-unes de ses combinaisons étherées. Il est sans action sur la lumière polarisée.

A la température ordinaire, l'eau pure le dissout presque en toutes proportions. Lorsque le mélange renferme 3 parties d'eau pour 1 partie d'alcool, le sel ordinaire (chlorure de sodium) en détermine la séparation presque complète. Le mélange renferme-t-il 5 parties d'eau pour 1 d'alcool, le sel sépare tout au plus les $\frac{2}{3}$ d'alcool. Pour des proportions d'eau plus considérables, le sel ne sépare qu'une quantité minimale de l'alcool dissous.

En présence du noir de platine et de l'air, l'alcool propylique se change en acide propionique; il en est de même lorsqu'on le fait tomber goutte à goutte sur de l'hydrate de potasse chauffé à 210 ou 220 degrés, ou bien encore lorsqu'on fait intervenir l'acide chromique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique et du sable, il se décompose en donnant naissance à du propylène. Par son contact avec les hydracides et les oxacides, il engendre des éthers simples et composés dont nous n'examinerons qu'un petit nombre, le mode de production et les propriétés de ces corps présentant les analogies les plus parfaites avec les composés correspondants de la série vinique.

La composition de l'alcool propylique est représentée par la formule



ÉTHERS SIMPLES DU PROPYLE.

Action des hydracides sur l'alcool propylique:

CHLORURE DE PROPYLE. (Éq. = 78,5.)

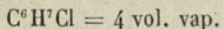
§ 312. Ce produit s'obtient soit en saturant l'alcool propylique de gaz chlorhydrique et distillant le mélange après un contact plus ou moins prolongé, soit en faisant agir par petites portions le perchlorure de phosphore sur l'alcool propylique, et ayant soin de maintenir la température aussi basse que possible.

La cornue dans laquelle sont disposées les matières réagissantes est mise en communication avec un récipient refroidi qu'on fait suivre de deux à trois flacons de Woolf, contenant un peu d'eau dans laquelle se dissout l'acide chlorhydrique entraîné, et au-dessus de laquelle nage la petite quantité de chlorure de propyle, qui ne s'est pas condensée dans le récipient.

Pour purifier ce produit, on le lave d'abord avec de l'eau alcalisée, puis à l'eau pure; on le sèche sur du chlorure de calcium, on lui fait enfin subir deux ou trois rectifications.

Le chlorure de propyle ainsi purifié est un liquide incolore, très-mobile et doué d'une odeur agréable, quoique très-faiblement alliagée. Il est parfaitement neutre et, comme le chlorure d'éthyle, n'exerce aucune action sur les sels d'argent. Il bout à 46,5; sa densité est de 0,916 à zéro.

Sa composition est représentée par la formule



BROMURE DE PROPYLE. (Éq = 123.)

§ 313. Le bromure propylique s'obtient, de même que le bromure éthylique, en faisant agir sur l'alcool propylique un mélange de phosphore et de brome employés en proportions convenables.

A cet effet, on introduit dans une cornue 100 parties d'alcool propylique et 15 parties de phosphore, puis on fait arriver par

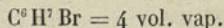
très-petites portions à la fois 140 parties de brome par un tube dont l'extrémité qui plonge dans l'alcool est terminée en pointe très-fine; on a soin en outre d'imprimer à la cornue un mouvement gyrotoire après chaque addition de brome, pour bien opérer le mélange des matières.

Le produit brut de la distillation, après un lavage à l'eau et la digestion sur du chlorure de calcium anhydre, est soumis à plusieurs rectifications.

A l'état de pureté, le bromure de propyle est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée agréable. Il bout à 72 degrés.

Il se colore peu à peu à l'air, surtout lorsqu'il est humide. Sa densité est de 1,350 à zéro.

La composition du bromure de propyle est représentée par la formule



IODURE DE PROPYLE. (Éq. = 170.)

§ 314. Sa préparation étant calquée sur celle que nous avons indiquée relativement à l'iodure d'éthyle, nous n'entrerons ici dans aucun détail.

A l'état de pureté, l'iodure de propyle est un liquide incolore, limpide, doué d'une odeur éthérée, très-légèrement alliécée, que l'on retrouve dans presque tous les éthers iodhydriques.

Il bout entre 103 et 104 degrés.

Exposé à l'air ou conservé dans des flacons incomplètement remplis, il se colore peu à peu. Sa densité est de 1,784 à zéro.

L'étain en feuilles chauffé entre 110 et 130 degrés dans des tubes scellés à la lampe, disparaît progressivement, en donnant un produit liquide doué d'une odeur piquante analogue à celle de la moutarde. Ce composé, sur lequel nous reviendrons lorsque nous nous occuperons de l'étude des radicaux organométalliques, s'obtient plus facilement et plus promptement lorsqu'on remplace l'étain pur par un alliage d'étain et de sodium renfermant 6 pour 100 de ce dernier.

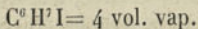
Un amalgame de sodium contenant $1 \frac{1}{2}$ pour 100 de métal alcalin s'échauffe dans son contact avec l'iodure de propyle et donne naissance à un produit liquide d'une grande densité, renfermant du propyle et du mercure; un fragment d'iode projeté dans ce liquide disparaît aussitôt en faisant entendre un léger bruissement. En continuant l'addition de ce corps, le liquide se trouble bientôt et laisse déposer des paillettes nacrées qui constituent l'iodure d'un radical particulier que nous étudierons plus tard.

L'aluminium, le glucinium, le zinc, l'étain, en agissant à l'aide de la chaleur sur le composé précédent, que nous étudierons plus tard sous le nom de *mercure propyle*, en expulsent le mercure en donnant naissance à des combinaisons de ces métaux avec le radical propyle, que j'ai signalées dans un travail récent et sur lesquelles je reviendrai dans un chapitre consacré à l'étude des radicaux organométalliques.

Ce même iodure de propyle réagit sur les sels d'argent comme son homologue inférieur et donne naissance à de l'éther propylique de l'acide, du sel d'argent mis en expérience.

Enfin, en faisant agir une solution alcoolique d'ammoniaque sur l'iodure de propyle, on donne naissance à la formation d'iodhydrates de *propylamine*, de *dipropylamine* et de *tripropylamine*.

La composition de l'iodure de propyle est représentée par la formule



ÉTHERS COMPOSÉS DU PROPYLE.

Éthers à radicaux d'alcool.

OXYDE DE PROPYLE. (Éq. = 102.)

§ 315. En faisant agir l'iodure de propyle sur l'alcool propylique potassé, on obtient un produit qui, après purification, se présente sous la forme d'un liquide limpide, d'une odeur éthérée, bouillant vers 85 degrés, qui paraît être le correspondant de l'oxyde d'éthyle.

SULFURE DE PROPYLE. (Éq. = 118.)

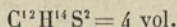
§ 316. Je me suis procuré ce composé très-facilement, en faisant agir dans des tubes scellés à la lampe, sur une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, soit de l'iodure, soit du chlorure de propyle. L'action commence peu de temps après le mélange des matières et se complète par une digestion de quelques heures au bain-marie.

Un traitement par l'eau de la liqueur alcoolique, des lavages à ce liquide, une digestion sur du chlorure de calcium suivie d'une ou deux rectifications, donnent le sulfure de propyle à l'état de pureté.

C'est un liquide huileux, incolore, d'une densité de 0,814 et bouillant entre 130 et 135 degrés.

Traité soit par l'iodure de propyle, soit par les iodures de méthyle ou d'éthyle, il fournit les iodures de diverses *sulfines*.

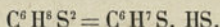
Sa composition est représentée par la formule



§ 317. En remplaçant dans l'opération précédente le monosulfure de potassium par le sulfhydrate de sulfure, on obtient une huile très-limpide, bouillant vers 66 degrés, qui présente toutes les propriétés du mercaptan. Comme ce produit, elle agit

vivement sur l'oxyde rouge de mercure et le transforme en une masse blanche qui se dissout assez bien à l'ébullition dans l'alcool et s'en sépare en grandes parties par le refroidissement sous la forme d'écaillés blanches nacrées.

Sa composition est représentée par la formule



Éthers à radicaux d'acides monobasiques.

NITRITES DE PROPYLE. (Éq. = 89.)

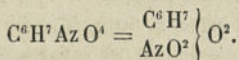
De même que pour le méthyle et l'éthyle on connaît deux nitrites de propyle.

§ 318. Le premier s'obtient en faisant arriver des vapeurs d'acide nitreux dans de l'alcool propylique. L'addition d'eau détermine la séparation d'un liquide léger qui possède cette odeur de pommes de reinette qui caractérise l'éther nitreux ordinaire.

Lavé à l'eau pure, séché sur du chlorure de calcium anhydre et rectifié, c'est un liquide incolore et très-limpide. Il bout entre 45 et 46 degrés. Sa densité est de 0,935.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se comporte comme l'éther nitreux, de l'alcool propylique se trouve régénéré : c'est donc le véritable homologue du nitrite d'éthyle.

Sa composition est par suite représentée par la formule



§ 319. Le second s'obtient par l'action de l'iodure de propyle sur l'azotite d'argent.

Après purification, c'est un liquide incolore très-mobile, insoluble dans l'eau et doué d'une odeur agréable.

Il bout entre 125 et 128 degrés.

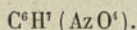
Sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme jaunâtre.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant il se change en *pro-*

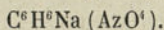
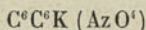
pylamine. Il se comporte ainsi comme le dérivé nitré de l'hydrocarbure



Sa composition, bien différente de celle du produit précédent, doit donc être exprimée par la formule



Ce second composé, que nous désignerons sous le nom de *nitropropane*, pour rappeler son homologie avec le nitréthane, échange, comme ce dernier, 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de métal alcalin, et donne des composés de la forme



Éthers à radicaux d'acides bibasiques.

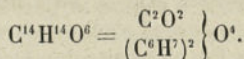
CARBONATE DE PROPYLE. (Éq. = 146.)

§ 320. Nous n'examinerons qu'un seul composé de ce genre, le carbonate de propyle.

Ce dernier se prépare, à la manière de son homologue inférieur, en faisant agir à chaud le sodium sur l'oxalate de propyle. La réaction est exactement la même et la purification du produit s'effectue de la même manière.

C'est un liquide incolore et très-mobile dont la densité est de 0,968. Il bout entre 156 et 160 degrés. Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le transforme lentement, mais complètement, en *uréthane propylique*, substance cristallisée en beaux prismes, qui se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La composition du carbonate de propyle est représentée par la formule



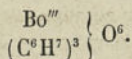
Éthers à radicaux d'acides tribasiques.

Nous n'en étudierons qu'un seul, l'*éther boropropylique*, dont le mode de préparation et les propriétés sont entièrement calqués sur ceux des borates de méthyle et d'éthyle.

ÉTHÉR BOROPROPYLIQUE. (Éq. = 188.)

§ 321. Je me suis procuré cet éther en faisant passer un courant très-lent de chlorure de bore dans l'alcool propylique disposé dans une cornue maintenue à une température voisine de zéro pendant tout le temps du passage du gaz. Bientôt le liquide se sépare en deux couches. La couche supérieure étant additionnée d'une petite quantité d'alcool propylique anhydre et soumise à la distillation, on obtient, après plusieurs rectifications, un produit très-pur qui n'est autre que le *borate tripropylique*.

C'est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur éthérée faible. Sa saveur est brûlante avec un arrière-goût légèrement amer. Il bout entre 172 et 175 degrés. Sa densité est 0,867 à 16 degrés. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. L'eau le dissout en le décomposant. Il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert en répandant une épaisse fumée d'acide borique. Sa composition est représentée par la formule



Éthers à radicaux d'acides tétrabasiques.

ÉTHÉR SILICOPROPIONIQUE. (Éq. = 264.)

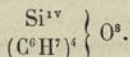
§ 322. En faisant agir le chlorure de silicium sur l'alcool propylique anhydre, j'ai vu se reproduire tous les phénomènes si bien décrits par Ebelmen dans la préparation de l'éther silico-éthylé. En versant dans 24 parties d'alcool propylique et par petites portions à la fois 17 parties de chlorure de silicium, on observe, après chaque addition, un dégagement considérable

d'acide chlorhydrique accompagné d'un abaissement très-marqué de température.

En soumettant le mélange à la distillation et rectifiant à plusieurs reprises le produit condensé, on obtient un liquide très-limpide dont la densité est de 0,915 à la température de 18 degrés. Il bout entre 225 et 227 degrés.

Agité dans un tube avec de l'eau distillée, il se sépare par le repos, sous la forme d'une huile limpide nageant à la surface. Au bout de plusieurs heures de contact, il se décompose et laisse déposer de la silice gélatineuse. L'altération est plus rapide lorsqu'on porte le mélange à l'ébullition. Abandonné sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de l'eau, cet éther se saponifie très-lentement et donne, au bout de quelques jours, un dépôt de silice qui se contracte et durcit graduellement, phénomène semblable à celui qu'Ebellen a signalé lorsqu'on abandonne l'éther silicique au contact de l'air humide.

Sa composition est exprimée par la formule



Traité par le chlorure de silicium en proportions croissantes, il fournit, à la manière de l'éther silico-éthylique, une *mono*, une *di* et une *trichlorhydrine silicopropionique*.

Éthers à radicaux d'acides organiques monobasiques.

FORMIATE DE PROPYLE. (Éq. = 88.)

§ 323. Pour préparer cet éther, on introduit dans une corne 240 parties d'alcool propylique et 275 parties de formiate de soude, puis on verse par petites portions sur ce mélange 320 parties d'acide sulfurique concentré.

Après chaque addition d'acide, on agite pour éviter un trop grand dégagement de chaleur. Quand tout l'acide a été ajouté et que le mélange est refroidi, on procède à la distillation.

Le liquide condensé dans le récipient est lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

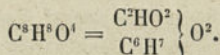
J'ai constaté la formation de ce produit dans la préparation de

l'oxalate de propyle au moyen de l'action réciproque de l'alcool propylique et de l'acide oxalique desséché.

A l'état de pureté, c'est un liquide limpide incolore, dont l'odeur étherée rappelle celle de certaines poires, lorsque sa vapeur est délayée dans beaucoup d'air. Cette odeur est moins agréable lorsqu'on le respire pur.

Il bout entre 81 et 82 degrés. Sa densité est de 0,919 à zéro.

Sa composition est représentée par la formule



Il est isomère de l'éther acétique et polymère de l'aldéhyde.

§ 324. Lorsqu'on verse par petites portions de l'alcool propylique anhydre dans un flacon rempli de gaz chloroxycarbonique, en ayant soin d'agiter à plusieurs reprises pour bien mélanger les substances mises en présence, on détermine la formation d'un produit qui, purifié par des lavages à l'eau, desséché, puis purifié, se présente sous la forme d'un liquide incolore dont les vapeurs sont très-piquantes.

Ce produit est le correspondant de l'éther chloroxycarbonique, dont il présente les propriétés.

ACÉTATE DE PROPYLE. (Éq. = 102.)

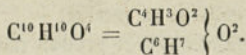
§ 325. On le prépare à la manière du formiate, en faisant agir par petites portions l'acide sulfurique sur un mélange d'alcool propylique et d'acétate de soude disposé dans une cornue.

Le produit distillé est débarrassé de l'acide acétique entraîné par un lavage avec de l'eau alcalisée, qu'on fait suivre d'un lavage à l'eau pure.

Une digestion sur du chlorure de calcium, suivie d'une rectification, le fournit à l'état de pureté.

C'est un liquide incolore, très-limpide, doué d'une odeur de fruits très-agréable, quoique étourdissante. Il bout à 103 degrés. Sa densité est de 0,910 à zéro.

Sa composition est exprimée par la formule



PROPIONATE DE PROPYLE. (Éq. = 116.)

§ 326. On pourrait obtenir cet éther en faisant agir comme précédemment l'acide sulfurique sur un mélange d'alcool propylique et de propionate de soude. MM. Pierre et Puchot préférèrent le préparer par l'oxydation de l'alcool propylique.

A cet effet, ils conseillent de faire réagir sur cet alcool un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu. Il faut avoir soin de refroidir énergiquement, une élévation de température tendant à diminuer la proportion de l'éther.

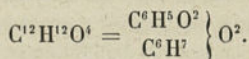
On mélange d'abord l'acide et l'eau, puis, lorsque ce mélange est refroidi, on y ajoute l'alcool, le tout étant versé dans un vase à large ouverture. Après avoir entouré ce dernier d'un mélange réfrigérant, on y fait tomber peu à peu et par petites quantités à la fois le bichromate réduit en poudre fine.

Lorsque l'opération, qui exige un temps assez long, est terminée, le mélange étant très-froid, on voit se rassembler à la surface une couche liquide que l'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. Ce liquide, principalement formé de propionate de propyle, renferme un peu d'aldéhyde propylique et d'alcool inaltéré.

A l'aide de rectifications conduites avec soin, on obtient un liquide incolore très-limpide, possédant une odeur de fruits très-agréable et dont la saveur est assez difficile à définir.

Il bout à 125 degrés. Sa densité est de 0,902 à zéro.

Sa composition est représentée par la formule



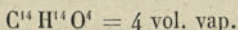
BUTYRATE ET VALÉRATE DE PROPYLE.

§ 327. Ces deux composés se préparent comme les précédents et se purifient de la même manière.

Le *premier* est un liquide incolore très-limpide, dont l'odeur suave rappelle à la fois celle de certains fruits et de la menthe poivrée.

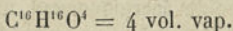
Il bout à 135 degrés. Sa densité est de 0,887 à zéro.

Sa composition est représentée par la formule



Le *second* est un liquide incolore et très-mobile. Son odeur et sa saveur rappellent celles des fruits mûrs du coignassier. Ses vapeurs sont très-étourdissantes. Il bout à 157 degrés. Sa densité est de 0,887 à zéro.

Sa composition est représentée par la formule



Éthers à radicaux d'acides organiques bibasiques.

ÉTHER OXALOPROPYLIQUE OU OXALATE DE PROPYLE. (Éq. = 174.)

§ 328. Lorsqu'on distille jusqu'à siccité presque complète un mélange d'acide oxalique sec et d'alcool propylique à poids sensiblement égaux, on recueille dans le récipient un liquide formé de deux couches, dont l'inférieure consiste en eau tenant en dissolution de l'alcool propylique et de très-petites quantités des éthers qui se sont formés. La couche supérieure, qui est beaucoup plus considérable, commence à bouillir vers 75 à 80 degrés, le thermomètre demeurant assez longtemps stationnaire à cette température, cette dernière s'élevant ensuite progressivement jusqu'à 200 degrés. Si l'on change alors de récipient, on recueille une proportion très-notable de produit passant entre 200 et 215 degrés, température à laquelle la distillation se termine.

En mettant de côté tout ce qui a passé entre 75 et 83 degrés, le lavant, le séchant et le soumettant à deux ou trois rectifications, j'ai pu me procurer un liquide incolore, limpide et très-mobile dont la densité est de 0,958. Ce produit, qui n'est autre que le formiate de propyle dont nous avons parlé § 323, bout entre 81 et 82 degrés.

En soumettant à des distillations fractionnées la portion recueillie entre 200 et 215 degrés, on obtient finalement un liquide

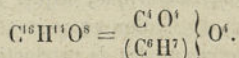
très-limpide dont la densité est de 1,018 à la température de 20 degrés. Ce dernier, qui est l'*oxalate de propyle* pur, bout entre 209 et 210 degrés.

Insoluble dans l'eau, cet éther se détruit très-lentement à son contact, en régénérant de l'acide oxalique et de l'alcool propylique.

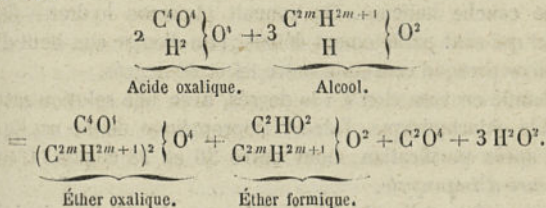
Les dissolutions alcalines le dédoublent très-prompement, à chaud, en oxalate et alcool propylique. Le sodium exerce sur cet éther une action semblable à celle que nous avons signalée relativement à l'éther oxalique et le change en carbonate de propyle.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le transforme en oxamide, tandis qu'une dissolution alcoolique employée en quantités insuffisantes donne naissance à de beaux cristaux d'*oxaméthane propylique*.

La composition de l'oxalate de propyle est représentée par la formule



§ 329. On peut généraliser l'action de l'acide oxalique sur les différents alcools primaires de la première famille, en disant que ces corps engendrent par leur action réciproque tout à la fois l'oxalate et le formiate du radical de l'alcool mis en expérience; ce dernier prenant naissance en vertu d'une réaction secondaire; c'est ce dont je me suis assuré, du moins en ce qui concerne les premiers termes, et ce qu'il est facile d'établir au moyen de l'équation



Appendice à l'alcool propylique.

ALCOOL ISOPROPYLIQUE. (Éq. = 60.)

§ 330. A côté de l'alcool propylique normal, dont je viens de vous faire connaître quelques dérivés, se place un alcool secondaire dont on doit la découverte à M. Friedel, qui l'a désigné sous le nom d'*alcool isopropylique*.

Il l'a dérivé par hydrogénation de l'acétone, à l'aide d'une méthode que je vous indiquerai lorsque nous nous occuperons de cette substance. L'alcool obtenu dans ces conditions paraît identique à celui que s'est procuré M. Berthelot au moyen de l'action de l'acide sulfurique sur le propylène; il se formerait, dans ce cas, de l'*acide isopropylsulfurique*, lequel engendrerait l'alcool correspondant par sa distillation en présence d'un excès d'eau.

On a conseillé d'autres modes de production de cet alcool que le cadre restreint de cet Ouvrage ne nous permet pas de décrire.

§ 331. Quel que soit le mode de préparation employé, l'alcool isopropylique présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur spiritueuse rappelle un peu celle de l'acétone. Il brûle avec une flamme peu éclairante. Il bout entre 86 et 88 degrés.

L'eau le dissout en toutes proportions; du carbonate de potasse ajouté à la dissolution en sépare l'alcool sous la forme d'une couche huileuse. On connaît plusieurs hydrates de cet alcool qui sont parfaitement définis; l'un d'entre eux bout d'une manière presque constante entre 84 et 86 degrés.

Chauffé en vase clos à 130 degrés, avec une solution saturée d'acide chlorhydrique, l'alcool isopropylique donne un liquide qui, après purification, bout entre 36 et 38 degrés. C'est le *chlorure d'isopropyle*.

En remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique et chauffant à 150 degrés, on obtient le *bromure d'isopropyle* liquide, incolore et limpide, bouillant vers 63 degrés, dont l'odeur rappelle celle du bromoforme.

Traité par un mélange d'iode et de phosphore, il donne un liquide pesant, qui pur est parfaitement incolore et bout entre 90 et 92 degrés. C'est l'*iodure d'isopropyle*.

Cet iodure réagit vivement sur les sels d'argent, ce qui permet d'obtenir les divers *éthers isopropyliques*. On s'est procuré de la sorte :

L'*acétate d'isopropyle*, liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur éthérée agréable, qui bout entre 90 et 93 degrés.

Le *butyrate d'isopropyle*, liquide incolore et très-mobile, entièrement analogue au précédent, bouillant entre 125 et 130 degrés.

Le *benzoate d'isopropyle*, huile incolore et limpide dont l'odeur aromatique est très-agréable; il bout à 218 degrés.

Traité par l'oxyde d'argent, l'iodure d'isopropyle laisse dégager de grandes quantités de propylène et fournit un liquide formé d'un mélange d'alcool isopropylique et d'*oxyde d'isopropyle*.

§ 331. Jusque-là l'alcool isopropylique se comporte comme les alcools primaires, et l'on serait tenté de le confondre avec eux; mais le soumet-on à des influences oxydantes, les choses se passent tout autrement.

Chauffé avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il fournit de grandes quantités d'acétone pure; on ne rencontre dans le liquide condensé nulle trace d'un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone que lui, mais seulement les produits d'oxydation de l'acétone.

Le brome agit vivement sur l'alcool isopropylique; on obtient un composé, bouillant vers 63 degrés, qui n'est autre que le bromure d'isopropyle, ainsi qu'un mélange d'*acétone tri et tétra-bromée*.

Cette réaction peut s'expliquer de la manière la plus nette. En effet une partie du brome, en agissant sur l'alcool isopropylique, lui enlève de l'hydrogène pour former de l'acide bromhydrique, lequel se trouvant, au fur et à mesure de sa production, en présence d'alcool isopropylique inaltéré, l'attaque en produisant du bromure d'isopropyle, tandis que l'autre portion de brome réagissant sur l'acétone régénérée donne naissance à des acétones bromées.

Par ces caractères, et par plusieurs autres qu'il serait trop

long d'énumérer ici, l'alcool isopropylique et ses homologues viennent se placer, comme on le voit, entre les alcools primaires ou alcools proprement dits et les pseudo-alcools, hydrates d'hydrocarbures. Ils se rapprochent des premiers par leur manière d'être avec le brome et des seconds par la propriété qu'ils possèdent de fournir par oxydation des aldéhydes substituées (acétones), non susceptibles d'être transformées en acides correspondants, à la manière des aldéhydes normales, par simple fixation d'oxygène.

§ 332. En traitant l'iodure d'isopropyle par l'acide chlorhydrique et le zinc, M. Schorlemmer a vu se produire un gaz qui, soumis à l'action du chlore, après purification, fournit divers dérivés, dont l'un, bouillant entre 45 et 46 degrés, présentait toutes les propriétés du chlorure du propyle dont il possédait la composition. Ce chlorure, chauffé en vases scellés avec un mélange d'acétate de potasse et d'acide acétique, a donné naissance, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, à de l'acétate de propyle qui s'est scindé, par la saponification, en acétate de potasse et alcool propylique normal.

Cette transformation d'un alcool secondaire en un alcool primaire, en passant par l'intermédiaire de l'hydrocarbure fondamental de la série normale, me paraît un fait très-digne d'intérêt.

ALCOOLS BUTYLIQUES.

§ 333. On connaît actuellement quatre alcools butyliques distincts, savoir :

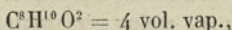
1° L'alcool butylique normal, préparé par MM. Lieben et Rossi à l'aide d'une méthode que nous avons fait connaître § 175. Cet alcool, plus stable que ses isomères, possède un point d'ébullition plus élevé ;

2° L'alcool butylique de fermentation, ainsi nommé parce qu'il prend naissance, en même temps que l'alcool vinique, dans la fermentation des liquides sucrés ;

3° L'alcool butylique secondaire, obtenu soit par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate de butylène, soit par la saponification de l'acétate de butylène ;

4° Enfin l'alcool butylique tertiaire, désigné par M. Bottlerow, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom de *triméthylcarbinol*.

Ces quatre alcools, quoique représentés par la même formule brute



possèdent des points d'ébullition bien différents, ainsi qu'on en peut juger à l'inspection du tableau suivant :

L'alcool butylique normal bout à	115°
L'alcool de fermentation entre	108 et 109
L'alcool butylique secondaire à	99
L'alcool tertiaire ou triméthylcarbinol à	82

Nous ne nous occuperons ici que de l'alcool butylique de fermentation, qui est le mieux connu, et du triméthylcarbinol, dont je vous dirai quelques mots seulement, afin de vous faire connaître un alcool tertiaire.

ALCOOL BUTYLIQUE DE FERMENTATION. (Éq. = 74.)

§ 334. Cet alcool, dont l'existence a été signalée par M. Wurtz, se rencontre en quantité plus ou moins notable dans les huiles provenant de la distillation des alcools qui prennent naissance dans la fermentation des mélasses de betteraves.

Pour isoler l'alcool butylique de ces huiles, on les soumet à des distillations fractionnées, en mettant à part tout ce qui distille entre 105 et 115 degrés. Ce produit, étant maintenu pendant quarante-huit heures environ avec une solution concentrée de potasse caustique, fournit à la distillation de l'alcool butylique encore impur. On le met alors en contact avec la moitié de son poids de chaux vive qui le déshydrate; on le distille enfin et on le soumet à de nouvelles rectifications dans lesquelles on ne recueille que ce qui passe de 108 à 110 degrés.

Plus récemment, MM. Isidore Pierre et Puchot ont retiré des produits de la fermentation de la betterave et des mélasses des proportions notables de cet alcool qui permettront d'en faire une étude beaucoup plus complète.

§ 335. A l'état de pureté, l'alcool butylique est un liquide incolore et très-fluide. Son odeur rappelle celle de l'alcool amylique; cependant elle est moins pénétrante et plus vineuse. Il bout entre 108 et 109 degrés. Sa densité est de 0,817 à zéro.

La densité de sa vapeur est égale à 2,565.

L'alcool butylique s'enflamme à l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme très-éclairante. Il se dissout dans environ dix fois son poids d'eau à la température ordinaire. Lorsqu'on ajoute à cette dissolution du chlorure de calcium, du sel marin ou toute autre substance soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare de nouveau sous la forme d'une couche huileuse.

Le potassium et le sodium agissent vivement sur l'alcool butylique à l'aide d'une douce chaleur, en donnant naissance à des composés analogues à ceux qui naissent de leur contact avec l'alcool vinique.

La chaux potassée, chauffée à 250 degrés avec de l'alcool butylique, produit un dégagement abondant d'hydrogène; il se forme

en même temps une quantité proportionnelle de butyrate de potasse. Cette réaction est analogue à celle que fournissent les alcools vinique et méthylique, ainsi que les alcools d'un degré supérieur à l'alcool butylique.

Soumise à l'action de l'oxygène atmosphérique en présence du noir de platine, la vapeur de cet alcool se change pareillement en acide butyrique.

L'acide sulfurique réagit très-vivement sur l'alcool butylique; si l'on ajoute l'acide par petites portions, en ayant soin d'éviter l'échauffement de la liqueur, on obtient un composé qui correspond par sa composition et par ses propriétés à l'acide sulfovinique, et que, pour cette raison, nous désignerons sous le nom d'*acide sulfobutylique*. Ce composé forme avec les bases des sels cristallisables qui présentent les analogies les plus frappantes avec les sulfovinates.

Si l'on n'apporte pas de ménagements dans le mélange de ces deux substances, il s'échauffe beaucoup, et, dans ce cas, il se produit, indépendamment de l'acide vinique, des hydrocarbures gazeux et liquides qu'accompagne un dégagement d'acide sulfureux.

Le chlorure de zinc se dissout en proportions considérables dans l'alcool butylique, en donnant une liqueur sirupeuse. Chauffe-t-on l'alcool en présence d'un excès de chlorure, il se dégage des produits gazeux et liquides : les gaz sont un mélange de butylène et d'hydrure de butyle; les produits liquides consistent également en un mélange d'hydrocarbures.

§ 336. Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'alcool butylique; il se dégage tout à la fois du chloroxyde de phosphore et du chlorure de butyle. Ce dernier peut également s'obtenir par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique.

Le *chlorure de butyle* est un liquide incolore très-mobile, parfaitement limpide, dont l'odeur éthérée, assez agréable, a quelque chose d'alliacé. Il bout à 69 degrés, sous la pression normale de 0^m,760. Sa densité est de 0,895 à zéro.

Le bromure et l'iodure de phosphore se comportent à l'égard de l'alcool butylique de la même manière que le chlorure; on obtient ainsi du bromure et de l'iodure de butyle.

Le *bromure de butyle* est un liquide limpide, incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée agréable, quoique très-faiblement alliagée. Au contact de l'air, et surtout lorsqu'il est humide et chaud, il se colore peu à peu en jaune, par suite d'une décomposition partielle et progressive. Il bout à la température de 90,5, suivant MM. Pierre et Puchot, sous la pression de 0^m,760. Sa densité est de 1,249 à zéro.

L'*iodure de butyle*, suivant MM. Pierre et Puchot, est un liquide limpide d'une odeur éthérée, légèrement alliagée et étourdissante.

Il bout à 122°,5. Sa densité est de

1,635.....	à	0°
1,621..		83
1,464.....		99

Cet iodure agit rapidement à 100 degrés sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque. En opérant en vase clos on obtient, de même qu'avec l'iodure d'éthyle, une série d'ammoniaques composées.

Le zinc, le mercure, l'étain, l'arsenic, etc., se comportent avec cet iodure comme avec l'iodure d'éthyle, et donnent naissance à des composés que j'ai fait connaître dans un travail spécial.

Le chlorure de butyle, en réagissant sur des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et de sulfhydrate de sulfure, donne dans le premier cas du chlorure de potassium et du *sulfure de butyle*, et dans le second du chlorure de potassium et du *mercaptan butylique*.

§ 337. Au moyen de l'action de l'iodure de butyle sur les sels d'argent, M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de ces intéressants produits, s'est procuré plusieurs éthers composés dont nous ne décrirons pas la préparation, nous bornant à les passer rapidement en revue, en indiquant leurs principales propriétés.

Le *formiate de butyle* se prépare comme les formiates d'éthyle et de propyle.

Il prend naissance en même temps que l'oxalate de butyle

dans l'action réciproque de l'acide oxalique et de l'alcool butylique.

C'est un liquide incolore et limpide, qui possède une odeur éthérée agréable. Il bout à $98^{\circ},5$. Sa densité est de $0,884$ à zéro.

L'*acétate de butyle* se prépare comme ses homologues inférieurs. C'est un liquide incolore, limpide, doué d'une odeur agréable, qui rappelle à la fois celle de la banane, de l'ananas et de certaines poires. Cette odeur, que l'on constate dans certaines eaux-de-vie de cidre, permet de penser que cet éther y existe en petite quantité.

Il bout à 116 degrés. Sa densité est de $0,905$ à zéro.

Le *propionate de butyle* est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur rappelle celle du butyrate de propyle. Il bout à 135 degrés.

Le *butyrate de butyle* se prépare à l'aide d'un procédé semblable à celui que nous avons décrit pour la préparation du propionate de propyle.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur de fruits agréable et bouillant régulièrement à $149^{\circ},5$. Sa densité est de $0,872$ à zéro.

Le *valérianate de butyle* est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle celle du valérianate d'éthyle.

Il bout à $137^{\circ},5$. Sa densité est $0,888$ à zéro.

L'*oxalate de butyle* s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange d'alcool butylique et d'acide oxalique desséché. Le produit condensé dans le récipient est un mélange d'eau, de formiate et d'oxalate de butyle. On isole ce dernier en suivant une marche identique à celle que nous avons décrite § 327, relativement à la préparation de l'oxalate de propyle. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et limpide, doué d'une odeur éthérée agréable. Il bout entre 225 et 227 degrés.

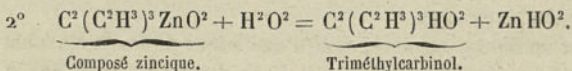
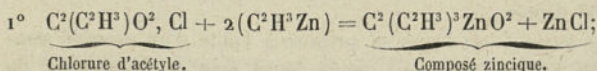
L'action de l'eau, des alcalis, de l'ammoniaque sur cet éther est semblable à celle qu'ils exercent sur les éthers oxalique et oxalopropylique.

Nous ne pousserons pas plus loin l'étude des éthers dérivés de l'alcool butylique de fermentation.

Appendice à l'alcool butylique.

TRIMÉTHYLCARBINOL.

§ 338. Le triméthylcarbinol, isomère du composé précédent, a été obtenu par M. Boutlerow, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur le zinc méthyle et reprenant le produit de la réaction par l'eau. Il se forme du chlorure de zinc, de l'oxyde de zinc hydraté et du *triméthylcarbinol*; il se dégage en outre une petite quantité de gaz des marais. La réaction s'exprime au moyen des deux équations



On peut, suivant M. Linnemann, faire dériver le triméthylcarbinol de l'alcool butylique de fermentation. A cet effet, on décompose l'iodure butylique par les oxydes d'argent ou de mercure en présence de l'acide acétique cristallisable. Du triméthylcarbinol prend naissance ainsi que l'éther acétique correspondant, en même temps que du butylène est mis en liberté. En distillant le produit brut avec une dissolution de potasse, l'acétate est saponifié, de sorte qu'on ne recueille plus cette fois que du triméthylcarbinol. D'après l'auteur, qui n'a pas donné de détails suffisants, ce procédé serait très-avantageux comme rendement.

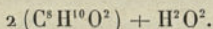
§ 339. Le triméthylcarbinol pur et anhydre est solide à la température ordinaire. Il se présente généralement sous la forme d'une masse blanche, dont l'aspect rappelle celui du phénol. En laissant refroidir très-lentement une proportion un peu notable de ce corps, on obtient de grands cristaux transparents, qui sont des prismes ou des tablettes appartenant au système rhombique. Ces tablettes possèdent une double réfraction assez éner-

gique et paraissent avoir deux axes optiques. Ces cristaux ont quelquefois plus de 1 centimètre de longueur et sont d'une transparence parfaite. Ce sont le plus ordinairement des prismes hexagonaux raccourcis, tronqués par la base.

Le triméthylcarbinol bien anhydre fond et se solidifie à la température de 25 degrés à 25,5. (On l'obtient à cet état en le faisant digérer pendant plusieurs jours sur de la baryte anhydre.) Il présente le phénomène de la surfusion; l'agitation le fait cristalliser immédiatement. Une quantité d'eau presque insignifiante suffit pour en abaisser très-sensiblement le point de fusion.

Il bout à 82°,0 sous la pression de 0^m,750 et se volatilise déjà à la température ordinaire. Sa densité est de 0,779 à 30 degrés.

Il forme avec l'eau une combinaison définie

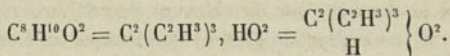


Cet hydrate bout d'une manière constante à 80 degrés.

On connaît un chlorure, un iodure, un acétate dérivés de cet alcool.

Sous des influences oxydantes, sa molécule se brise en donnant des acides acétique, formique et isobutyrique; il se produit en outre un acide plus complexe.

La composition du triméthylcarbinol est représentée par la formule



En désignant l'alcool méthylique (premier terme de la série) sous le nom de *carbinol*, celui de triméthylcarbinol se trouve pleinement justifié, ce dernier pouvant être considéré comme dérivant de ce produit par la substitution de 3 équivalents de méthyle aux 3 équivalents d'hydrogène disponibles qu'il renferme.

HUILE DE POMMES DE TERRE OU ALCOOL AMYLIQUE.

(Éq. = 88.)

§ 340. Indépendamment de l'alcool amylique normal qu'on peut se procurer à l'aide de la méthode générale de MM. Lieben et Rossi, que nous avons indiquée § 175, on connaît un produit de même composition, découvert par M. Dumas et postérieurement étudié par M. Cahours, qui, après en avoir établi la véritable nature, l'a désigné sous le nom d'*alcool amylique*.

Nous allons donner une analyse très-sommaire des travaux publiés sur cette matière par MM. Cahours et Balard.

Ce composé, qui appartient à la classe des alcools primaires et qui prend naissance, en même temps que ses homologues inférieurs, dans la fermentation des liquides sucrés, s'extrait principalement des eaux-de-vie de pommes de terre ou de marc de raisin, en soumettant ces produits à la distillation et recueillant à part les dernières portions alors qu'elles commencent à passer laiteuses. Dans ce cas, l'alcool amylique est encore très-impur; il renferme de l'eau et de l'alcool ordinaire, et, dans certaines circonstances, d'autres alcools de composition plus simple dont nous avons parlé précédemment. Pour l'en débarrasser, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, on décante l'huile surnageante, on la dessèche sur du chlorure de calcium, puis on la rectifie en ne recueillant le produit que lorsque le thermomètre marque 130 à 132 degrés.

§ 341. Ainsi purifié, l'alcool amylique est une huile volatile incolore, très-fluide, d'une saveur âcre et brûlante et d'une odeur particulière tout à fait caractéristique, qui provoque fortement la toux. Ses vapeurs agissent plus vivement encore sur les organes respiratoires. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme d'un bleu très-pur. Sa densité est de 0,818 à 15 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 3,147. Il se solidifie à — 20 degrés en une masse cristalline. Il bout régulièrement à la température de 132 degrés.

Les différents échantillons d'alcool amylique qu'on rencontre dans le commerce dévient tous le plan de polarisation à gau-

che, mais de quantités inégales, ce qui tient à ce qu'ils sont des mélanges en proportions variables de deux alcools distincts, l'un inactif, bouillant à 132 degrés; l'autre actif, qui bout à 130 degrés.

Ce que nous dirons ici se rapporte au mélange de ces deux corps, dont les dérivés, à l'exception des phénomènes optiques qu'ils présentent, offrent une identité presque complète au point de vue des caractères chimiques. Il existe néanmoins quelques différences, et, pour en citer un exemple, la solubilité du sulfo-amylate de baryte, dérivé de l'alcool inactif, est trois fois moindre que celle du sulfo-amylate dérivé de l'alcool actif.

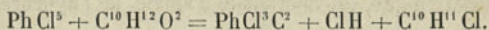
Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'alcool amylique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, celles-ci se décomposent en donnant divers carbures d'hydrogène, au nombre desquels figurent le propylène, le butylène, l'amylène, le gaz des marais et d'autres hydrocarbures.

Conservé dans des flacons mal bouchés, il en attire lentement l'oxygène et se change graduellement en acide valérianique. Cette transformation, beaucoup plus rapide lorsqu'on fait intervenir le noir de platine, est entièrement comparable à celle de l'alcool en acide acétique. Elle s'effectue plus rapidement encore lorsqu'on le fait tomber goutte à goutte sur de la chaux potassée chauffée à 220 degrés environ.

Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse transforme l'alcool amylique en acide valérianique, aldéhyde valérique et valérianate d'amyle.

Le chlore attaque vivement l'alcool amylique en donnant naissance à des produits qui ont été peu étudiés; il en est de même du brome.

Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'alcool amylique; il se produit du *chlorure d'amyle* et du chlorure de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

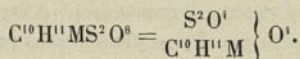


Le chlorure d'amyle prend également naissance, ainsi que l'a démontré M. Balard, dans l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool amylique. C'est un liquide incolore, doué

d'une odeur aromatique. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il bout à la température de 102 degrés.

Le bromure et l'iodure de phosphore se comportent d'une manière analogue et donnent du bromure et de l'iodure d'amyle. Le premier bout à la température de 120 degrés, le second à la température de 146 degrés.

L'acide sulfurique concentré dissout aisément l'alcool amylique en développant de la chaleur et se colorant en rouge brun. Si les matières sont employées en proportions convenables, l'addition de l'eau ne sépare de la liqueur aucune matière huileuse; celle-ci, saturée par du carbonate de baryte, donne un sel qui cristallise sous la forme d'écaillés nacrées dont la composition est analogue à celle du sulfovinat de baryte, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *sulfamylate de baryte*. Ce sel, décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, met en liberté l'*acide sulfamylique*, qui, par son union avec les bases, forme des sels définis et cristallisables, dont la composition est exprimée par la formule générale



Si l'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur l'alcool amylique, il se dégage de l'acide sulfureux, en même temps qu'il passe à la distillation une huile très-complexe renfermant de l'oxyde d'amyle, de l'amylène et différents autres carbures d'hydrogène polymériques.

L'acide phosphorique anhydre engendre, par sa réaction sur l'alcool amylique, des produits analogues.

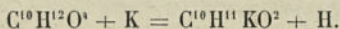
L'acide azotique, suivant sa concentration et la température du mélange, donne des substances de nature très-variable; c'est ainsi qu'on obtient du nitrite ou du nitrate d'amyle, de l'acide valérianique, du valérianate d'amyle, de l'hydrure de valéryle, etc.

Les acides oxalique, tartrique, citrique, chauffés en vase clos avec de l'alcool amylique, s'éthérifient. Dans l'action réciproque de l'alcool amylique et de l'acide oxalique desséché, j'ai con-

staté la formation simultanée du formiate et de l'oxalate d'amyle.

Le potassium réagit vivement sur l'alcool amylique à l'aide d'une douce chaleur; il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient de l'amylate de potassium en beaux cristaux. Le sodium se comporte exactement de la même manière.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

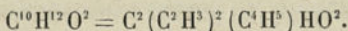


Un mélange d'acide sulfurique, d'alcool amylique et d'acétate, de butyrate, de benzoate de potasse, fournit à la distillation des *acétate, butyrate, benzoate d'amyle*, qu'on purifie par des procédés analogues à ceux que nous avons indiqués pour leurs homologues de la série vinique.

§ 342. On voit que, par l'action des différents réactifs sur l'alcool amylique, on peut se procurer une série de composés présentant les analogies les plus manifestes avec ceux qui résultent de l'action réciproque des mêmes substances et de l'alcool ordinaire. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement au mode de préparation et à la description des propriétés de ces différents produits, car nous n'aurions qu'à répéter en quelque sorte ce que nous avons dit à l'égard des nombreux dérivés de l'alcool et de l'esprit-de-bois.

§ 343. On connaît encore trois autres alcools de même composition que les précédents : l'un dérivé par M. Friedel, du méthylbutyryle, est un *iso-alcool*; l'autre est l'hydrate d'amylène, qui appartient à la catégorie des *pseudo-alcools*.

M. Popoff a signalé de son côté l'existence d'un alcool tertiaire isomère de l'alcool amylique, auquel il a donné le nom de *diméthyléthylcarbinol*, et dont le mode de préparation est semblable à celui que nous avons décrit en ce qui concerne la formation du triméthylcarbinol. La composition de ce produit est représentée par la formule



ALCOOL HEXYLIQUE. (Éq. = 102.)

§ 344. En 1853, M. Faget signala dans les eaux-de-vie de marc l'existence d'un homologue supérieur de l'alcool, auquel il donna le nom d'*alcool caproïque*.

Postérieurement, nous avons fait dériver cet alcool, M. Pelouze et moi, de l'hydrure d'hexyle. Pour atteindre ce but, nous avons fait agir d'abord le chlore sur cet hydrocarbure, ce qui nous a fourni du chlorure d'hexyle; puis ce dernier sur l'acétate de potasse, ce qui donne naissance à de l'*acétate d'hexyle*. La saponification de ce dernier par la potasse met finalement en liberté l'alcool hexylique. L'alcool découvert par M. Faget étant identique à celui dont nous venons de faire connaître le mode de génération, nous désignerons ce produit sous le nom d'*alcool hexylique*.

§ 345. C'est un liquide incolore, huileux, ressemblant à l'alcool amylique, dont il rappelle fortement l'odeur. Il bout entre 150 et 152 degrés. Sa densité est de 0,820 à la température de 17 degrés. Exposé au contact de l'air en présence du noir de platine, il se transforme en acide hexylique ou caproïque. La même transformation s'effectue plus rapidement, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, lorsqu'on fait tomber de l'alcool hexylique goutte à goutte sur de la potasse caustique chauffée à 220 degrés. En distillant l'hexylate alcalin formé avec de l'acide sulfurique, on met en liberté l'*acide hexylique*.

L'action des hydracides et des oxacides sur l'alcool hexylique est en tout point semblable à celle qu'ils exercent sur ses homologues inférieurs.

Le *chlorure d'hexyle*, point de départ des dérivés hexyliques, s'obtient de la manière la plus commode en faisant agir le chlore sur l'hydrure d'hexyle. Le premier terme résultant de la substitution n'est autre, en effet, que le chlorure d'hexyle.

En chauffant ce chlorure en vases clos à 140 degrés avec de l'iodure de potassium en présence de l'alcool, le chlore et l'iode s'échappent. En versant par l'eau le produit de la réaction

après une chauffe de vingt-quatre heures, il se sépare un liquide huileux qui n'est autre que l'iodure d'hexyle.

L'*iodure d'hexyle* est un liquide incolore dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'iodure d'amyle. Sa densité est de 1,431 à 19 degrés.

Il bout entre 172 et 175 degrés.

Le *cyanure d'hexyle* prend naissance lorsqu'on fait agir le chlorure d'hexyle sur une dissolution alcoolique de cyanure de potassium.

Bouilli avec une solution de potasse caustique, il laisse dégager de l'ammoniaque en se transformant en heptylate de potasse. Nous reviendrons sur cette réaction lorsque nous nous occuperons de l'acide acétique et de ses homologues.

Le *cyanate d'hexyle* s'obtient, suivant MM. Pelouze et Cahours, en faisant agir l'iodure d'hexyle sur le cyanate d'argent. Il se forme dans cette réaction un liquide et des cristaux. Le liquide purifié par distillation est incolore et limpide. Son odeur est analogue à celle du cyanate d'éthyle; l'ammoniaque le convertit rapidement en *urée hexylique*.

Les cristaux qui prennent naissance en même temps que le liquide ont une composition identique, ils constituent le *cyanurate d'hexyle*.

Lorsqu'on introduit dans des tubes qu'on ferme ensuite à la lampe des mélanges de chlorure d'hexyle et du monosulfure ou du sulfhydrate de potasse dissous dans l'alcool, il s'établit une décomposition complète après une chauffe de plusieurs heures au bain-marie. De l'eau ajoutée à ces solutions en sépare des liquides huileux.

Le premier, le *sulfure d'hexyle*, est un liquide incolore d'une odeur fétide bouillant vers 236 degrés.

Le second, le *sulfhydrate d'hexyle*, est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur à la fois éthérée et fétide. Ce corps, qui présente tous les caractères des mercaptans, bout entre 145 et 148 degrés.

En faisant agir sous pression le chlorure d'hexyle sur un grand nombre de sels de potasse dissous dans l'alcool, il se forme par double décomposition du chlorure de potassium et des éthers composés.

En employant cette méthode nous avons obtenu, M. Pelouze et moi :

L'*acétate d'hexyle*, liquide incolore et limpide, plus léger que l'eau, qui bout à 145 degrés ;

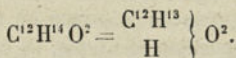
Le *butyrate d'hexyle*, liquide qui, pour l'aspect, ressemble beaucoup au précédent ; ce composé a été trouvé postérieurement dans l'huile essentielle que fournissent les fruits de l'*Hera-cleum giganteum*, par MM. Franchimont et Zincke ;

L'alcool qu'on en retire par la distillation avec une solution de potasse bouillant entre 156 et 157 degrés, c'est-à-dire à 5 ou 6 degrés plus haut que l'alcool signalé par MM. Pelouze et Cahours ; ces chimistes pensent qu'il est différent et constituerait l'alcool primaire : c'est à de nouvelles recherches à décider cette question.

Le *benzoate d'hexyle* a été préparé par le même moyen.

On pourrait également se procurer ces différents éthers en faisant réagir l'iodure d'hexyle sur les sels d'argent correspondants.

La composition de l'alcool hexylique est représentée par la formule



§ 346. MM. Erlenmeyer et Wauklyn ont signalé l'existence d'un isomère de l'alcool précédent qui présenterait avec lui des différences très-saillantes. C'est ainsi qu'au lieu de fournir de l'acide caproïque par oxydation il donne un mélange d'acides acétique et butyrique. Ce caractère, et quelques autres qu'il serait trop long de mentionner ici, ont conduit les auteurs à considérer ce produit comme un alcool secondaire dérivé d'une acétone.

Les différentes combinaisons étherées, dérivées de cet alcool, présentent toutes un point d'ébullition inférieur de plusieurs degrés à celles qui dérivent de l'alcool normal, lesquelles satisfont toutes à la loi de Kopp.

ALCOOL HEPTYLIQUE. (Éq. = 116.)

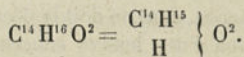
§ 347. Ce composé se rencontrerait, suivant M. Faget, en très-petites quantités dans les eaux-de-vie de marc mélangé à ses homologues inférieurs.

MM. Pelouze et Cahours, ainsi que M. Schorlemmer, l'ont obtenu chacun de leur côté, par un procédé semblable à celui que nous avons décrit pour la préparation de l'alcool hexylique. A cet effet, ils ont transformé l'hydrure d'heptyle en chlorure, puis ce dernier en acétate. La saponification de cet acétate par une dissolution concentrée de potasse met en liberté l'alcool dont on achève la purification par un lavage à l'eau, la digestion sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification.

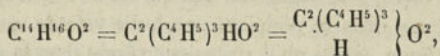
L'alcool heptylique est un liquide incolore limpide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 0,819 à 23 degrés. Les observateurs ne sont pas d'accord relativement à son point d'ébullition. Ainsi, d'après M. Faget, il serait situé entre 155 et 160 degrés, suivant MM. Pelouze et Cahours à 168 degrés, suivant M. Schorlemmer entre 164 et 165 degrés; enfin, d'après MM. Petersen, Wells et Stadler, entre 177 et 179 degrés. Si l'on s'en rapporte à la loi signalée par H. Kopp, le point d'ébullition devrait être placé vers 170 degrés.

En traitant de l'hydrure d'heptyle, nous avons parlé de la préparation du chlorure correspondant d'une manière assez détaillée pour n'avoir pas à y revenir.

La composition de l'alcool heptylique est représentée par la formule



§ 348. L'action du chlorure de propionyle fournirait, suivant M. Nahapetion, un alcool tertiaire isomère de l'alcool heptylique. La composition de ce produit, que nous désignerons sous le nom de *triéthylcarbinol*, est représentée par la formule



ALCOOL OCTYLIQUE OU CAPRYLIQUE. (Éq. = 130.)

§ 349. L'huile volatile fournie par la distillation avec l'eau des fruits de l'*Heracleum Spondylium* renferme principalement, d'après M. Zincke, l'éther acétique d'un alcool répondant à la formule



auquel, en raison du rang qu'il occupe dans la série des alcools de cette famille, on a donné le nom d'*alcool octylique*. En saponifiant cet éther par la potasse, on met l'alcool en liberté.

Ce dernier, qui est à peu près insoluble dans l'eau, bout entre 190 et 192 degrés. Son odeur est aromatique, sa saveur douceâtre et brûlante.

Sa densité est de 0,830 à 10 degrés. C'est un alcool primaire qui fournit par oxydation un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

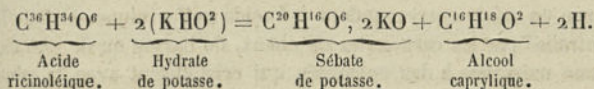
On obtient un autre alcool octylique également primaire en transformant successivement l'hydrure d'octyle en chlorure, puis celui-ci en acétate et saponifiant finalement ce dernier par la potasse. Cet alcool donne par oxydation un acide de même composition que le précédent, mais en différant toutefois par les propriétés.

Nous allons examiner maintenant d'une manière très-sommaire un troisième alcool possédant une composition identique dont la découverte a précédé celle des précédents et qui reçut le nom d'*alcool caprylique*.

§ 350. Cette substance, dont on doit la découverte à M. Bouis, se produit par l'action d'une lessive concentrée de potasse sur l'huile de ricin; elle résulte de la décomposition de l'acide *ricinoléique*, qui, combiné avec la glycérine, constitue la partie principale de cette huile.

Lorsqu'on soumet le mélange à l'action de la chaleur dans une cornue de verre, il se dégage un gaz qui est de l'hydrogène pur; il se condense dans le récipient une huile volatile qui est l'*alcool caprylique*, tandis qu'il reste pour résidu dans la cornue du

sébate de potasse. L'équation suivante rend parfaitement compte de cette réaction :



Si la température s'élève davantage, il se dégage une plus forte proportion d'hydrogène, et l'on obtient dans ce cas de l'aldéhyde caprylique : c'est ce qui explique les divergences que l'on rencontre dans les travaux publiés par les différents expérimentateurs, relativement à la composition et aux propriétés de cette substance.

§ 351. A l'état de pureté, l'alcool caprylique est un liquide incolore oléagineux, présentant les caractères des huiles essentielles. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Son odeur, aromatique et agréable, est forte et persistante ; sa densité est de 0,823 à 19 degrés ; la densité de sa vapeur est égale à 4,50. Il bout régulièrement à 184 degrés ; il brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Il dissout très-bien le phosphore, le soufre, les corps gras, les résines. Le copal tendre se dissout avec une grande facilité dans l'alcool caprylique ; le copal dur s'y gonfle et finit par s'y dissoudre. On pourrait, dès lors, utiliser cet alcool pour la préparation des vernis.

L'alcool caprylique jaunit par son exposition à l'air et s'acidifie ; la présence du noir de platine rend cette oxydation plus active.

Le chlore agit vivement sur l'alcool caprylique avec élévation de température ; il se forme un liquide visqueux qui paraît correspondre au chloral.

Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool caprylique, et fournit de très-beaux cristaux que la chaleur ou l'eau décomposent en régénérant le chlorure de calcium et l'alcool.

Le chlorure de zinc fondu se dissout en grande abondance dans l'alcool caprylique à l'aide d'une douce chaleur. Sous l'influence d'une plus forte température, il se dégage une huile volatile très-limpide, formée presque exclusivement de caprylène.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'alcool caprylique en se colorant en rouge. Il se produit dans cette circonstance un acide correspondant à l'acide sulfovinique. Celui-ci, neutralisé par les carbonates de chaux, de baryte ou de plomb, donne naissance à des composés qui cristallisent avec la plus grande facilité.

Lorsqu'on applique la chaleur au mélange d'acide sulfurique et d'alcool caprylique, il se produit une grande quantité de *caprylène*.

L'acide azotique exerce sur l'alcool caprylique une action variable suivant son degré de concentration. Il se produit sous cette influence oxydante une série d'acides volatils identiques à ceux qui se forment par l'action réciproque de cet acide et des corps gras.

L'acide chromique transforme à froid l'alcool caprylique en *méthyle cœnanthol* bouillant entre 170 et 172 degrés ; chauffé sur le mélange, on voit se produire de l'acide caproïque et ses homologues inférieurs sans trace d'acide caprylique, ce qui semble bien indiquer que l'acide caprylique est un iso-alcool.

Les hydracides le dissolvent en forte proportion, réagissent sur lui comme sur l'alcool ordinaire sous l'influence de la chaleur et donnent naissance à des éthers simples.

Le *chlorure d'octyle* possède une légère odeur d'orange ; il bout vers 175 degrés.

Le *bromure* est un liquide plus dense que l'eau. Son odeur est analogue à celle du chlorure. Il est insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il bout à 190 degrés, en se décomposant partiellement.

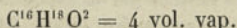
L'*iodure* est un liquide huileux, dont l'odeur rappelle celle des oranges. Il bout vers 210 degrés, suivant M. Bouis, en se colorant en rouge par suite de la séparation d'une certaine quantité d'iode.

Une solution alcoolique d'iodure d'octyle précipite les sels d'argent ; il se forme de l'iodure de ce métal, et l'éther octylique de l'acide du sel d'argent qu'on fait intervenir.

Enfin les acides, par leur réaction sur l'alcool caprylique, engendrent une série de produits qui correspondent aux éthers

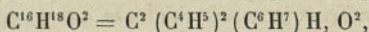
composés formés par l'action réciproque de ces mêmes acides et de l'alcool.

La composition de l'alcool caprylique est exprimée par la formule



§ 352. En faisant agir le chlorure de butyryle sur le zinc éthylo pendant quelques jours au bain-marie, on obtient un produit visqueux qui, traité par l'eau, laisse dégager des gaz combustibles et fournit, par la distillation avec ce liquide, un produit présentant une faible viscosité, plus léger que l'eau, dans laquelle il est peu soluble.

Cette substance, qui présente la composition centésimale de l'alcool octylique, serait, d'après M. Boutlerow, à qui l'on en doit la découverte, un alcool tertiaire représenté par la formule



auquel il a donné le nom de *propyldiéthylcarbinol*.

Ce liquide, dont l'odeur est à la fois alcoolique et camphrée, bout de 145 à 155 degrés. Le perchlore de phosphore le transforme en un chlorure



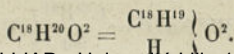
dont l'odeur est désagréable.

ALCOOL NONYLIQUE. (Éq. = 144.)

§ 353. Cet alcool, qui n'a été qu'entrevu jusqu'à présent, pourrait s'obtenir facilement à l'aide des méthodes que nous avons précédemment décrites, en partant de l'hydrure de nonyle, qu'on rencontre, ainsi que ses homologues inférieurs, dans les pétroles d'Amérique.

L'action successive du chlore sur l'hydrure de nonyle et du chlorure qui en résulte sur l'acétate de potasse permet en effet d'obtenir l'acétate de nonyle, lequel fournit l'alcool correspondant par la saponification. Ce dernier se présente sous la forme d'un liquide huileux bouillant vers 200 degrés.

La composition de cet alcool est représentée par la formule



ÉTHAL OU ALCOOL CÉTIQUE. (Éq. = 242.)

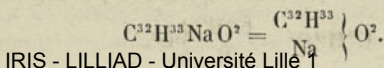
§ 354. Ce produit s'obtient par la saponification du blanc de baleine, substance qui n'est autre qu'un éther composé de la série qui nous occupe, lequel est capable de se dédoubler sous l'influence des bases par la fixation des éléments de l'eau en *alcool cétiq*ue et un acide gras qui s'unit à la matière alcaline.

La saponification du blanc de baleine se fait rapidement, soit en traitant cette substance, à l'aide de la chaleur, par de la potasse solide humectée d'un peu d'eau, soit par une dissolution alcoolique de cette base. La saponification étant terminée, la matière est traitée par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'éthal et les acides gras devenus libres viennent alors former à la surface une couche huileuse qu'on sépare par décantation.

On fait alors bouillir ce produit brut avec un mélange de chaux ou de baryte et d'eau; on obtient de la sorte un mélange de sel barytique ou calcaire et d'éthal, qui sont complètement insolubles dans l'eau. Ce mélange, ayant été purifié par des lavages répétés à l'aide de ce liquide, est repris par de l'alcool bouillant, qui dissout facilement l'éthal sans toucher au savon terreux; on évapore la dissolution alcoolique à siccité, on la reprend par l'éther, on filtre, puis on abandonne la dissolution éthérée à l'évaporation; on obtient ainsi de l'éthal parfaitement pur.

§ 355. Ainsi préparé, l'éthal est une masse blanche solide et cristalline, qui fond vers 49 degrés et qui distille à une très-haute température. Par un refroidissement lent, il cristallise en lamelles brillantes. Une dissolution alcoolique bouillante l'abandonne par le refroidissement sous forme cristalline. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la chaleur. Il est dépourvu de saveur et d'odeur.

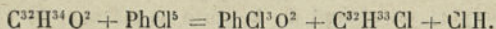
Le sodium agit sur l'éthal comme sur l'alcool ordinaire et donne naissance à de l'*éthal sodé*,



Chauffé avec de la chaux potassée à une température de 200 à 220 degrés, il dégage de l'hydrogène et se transforme en *acide éthalique*.

L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur, et donne naissance à de l'*acide sulfocétique* analogue à l'acide sulfovique, formant avec les bases des sels définis et cristallisables, qu'on désigne sous le nom de *sulfocétates*.

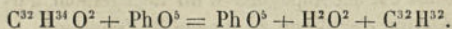
Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur l'éthal et donne naissance à du *chlorure de cétyle*. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation



Le perbromure de phosphore se comporte d'une manière analogue et donne naissance au *bromure de cétyle*, composé solide qui fond à 15 degrés.

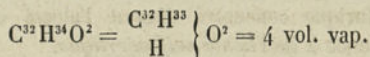
On connaît également un iodure de cétyle qui se présente sous la forme de feuilletts cristallins fusibles à 22 degrés.

L'acide phosphorique anhydre dédouble l'éthal, sous l'influence de la chaleur, en *cétène* et en eau, ainsi que l'exprime l'équation

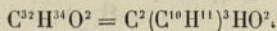


Les recherches de MM. Becker et Fridau nous ont pareillement fait connaître un *oxyde de cétyle* correspondant à l'oxyde de cétyle, un *sulfure de céthyle*, et quelques éthers composés.

La composition de l'éthal est représentée par la formule



§ 356. En faisant agir le chlorure de valéryle sur le zinc amyle, on devrait obtenir un alcool tertiaire, isomère du précédent, qu'on pourrait désigner sous le nom de *triamylocarbinol*, sa composition étant exprimée par la formule



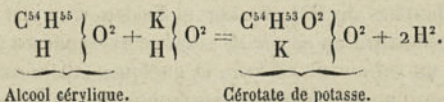
ALCOOL CÉRYLIQUE. (Éq. = 396.)

§ 357. Lorsqu'on fait fondre la cire de Chine avec de la potasse caustique, celle-ci se scinde en deux produits à la manière du blanc de baleine; il se forme une combinaison de potasse avec un acide gras particulier, auquel on donne le nom d'*acide cérotique*, tandis qu'il se sépare une matière neutre qui constitue l'*alcool cérylique*; on décompose le savon formé par un acide minéral, on lave la matière grasse, puis on la fait bouillir avec de la baryte; on obtient de la sorte un mélange de cérotate barytique et d'alcool cérylique. En épuisant ce dernier par l'alcool ou l'éther, on isole l'alcool cérylique à l'état de pureté.

Purifié par plusieurs cristallisations, ce produit présente l'aspect de la cire et fond à 97 degrés.

Chauffé bien au-dessus de 200 degrés avec de la chaux potassée, il se transforme en cérotate alcalin, composé soluble dans l'eau qui se sépare de sa dissolution dans ce liquide par évaporation spontanée, sous la forme d'une cire molle. La formation de ce produit est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

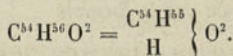
Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



L'acide sulfurique concentré dissout l'alcool cérylique en donnant naissance à de l'*acide sulfocérylique*.

Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, il se dédouble en eau et en *cérotène*.

La composition de l'alcool cérylique est représentée par la formule



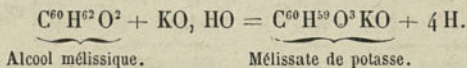
ALCOOL MÉLISSIQUE. (Éq. = 438.)

§ 358. Ce composé s'obtient par l'action de la potasse fondante sur la myricine. Ce produit présentant avec l'alcool mélissique les mêmes relations que le blanc de baleine à l'égard de l'éthyl, on s'explique facilement le dédoublement qu'il éprouve au contact de l'alcali par suite de la mise en liberté de l'alcool.

Un traitement analogue à celui que nous avons décrit précédemment pour la préparation de l'éthyl permet d'isoler l'*alcool mélissique*.

A l'état de pureté, c'est une substance cristalline d'un éclat soyeux. Elle fond à 85 degrés. Soumise à la distillation sèche, la majeure partie passe inaltérée; une portion se décompose en eau et en un hydrocarbure solide.

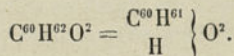
Chauffé avec de la chaux potassée, l'alcool mélissique se transforme en méliissate alcalin avec dégagement d'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool mélissique, donne naissance à un produit analogue à l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre le décompose en eau et en une série d'hydrocarbures polymères du gaz oléfiant.

La composition de l'alcool mélissique se représente par la formule

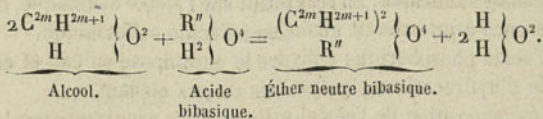
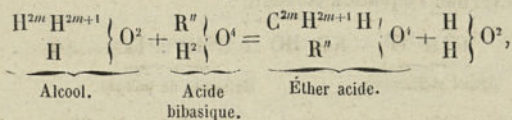
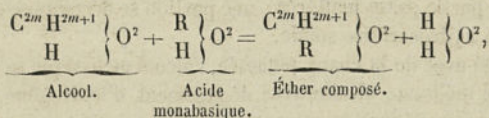
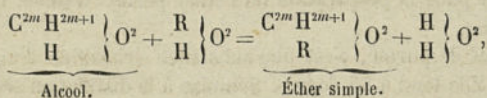


§ 359. En terminant l'histoire des alcools de la première famille, qui seuls, jusqu'à présent, ont été l'objet d'une étude approfondie, qu'il me soit permis de résumer très-brièvement leurs réactions principales, ainsi que celles des éthers qui s'y rattachent.

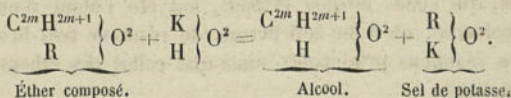
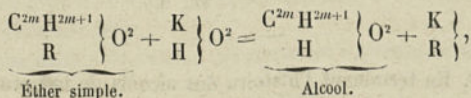
Nous avons vu que les alcools et les acides engendrent, par

leur action mutuelle, des éthers dont la formation est accompagnée d'une séparation d'eau, les hydracides donnant naissance à des éthers simples et les oxacides à des éthers composés, acides ou neutres, suivant l'état de basicité de l'acide qu'on fait intervenir.

Ces éthers reproduisent à leur tour l'alcool et l'acide générateur en s'assimilant les éléments de l'eau. Ces résultats, que nous avons formulés § 239, en ce qui concerne l'alcool, peuvent se représenter, pour un alcool quelconque, à l'aide des équations :



Inversement on obtient



§ 360. Si l'on jette un coup d'œil sur l'alcool et ses homologues, inférieurs et supérieurs, on observe ce fait fort remarquable qu'en partant de l'alcool le plus simple et s'élevant jusqu'au plus complexe les points d'ébullition de ces produits sont sensiblement équidistants et diffèrent entre eux d'environ 18 degrés, de telle sorte qu'on pourra déduire avec la plus grande facilité du point d'ébullition de l'alcool vinique celui d'un des termes homologues de la série, en ajoutant à ce point d'ébullition le nombre constant 18 multiplié par celui qui représente l'intervalle qui sépare cet alcool de l'alcool ordinaire. En effet, l'expérience a démontré que les alcools propylique, amylique, hexylique, bouillent à 96, 132 et 151 degrés; or, en partant de l'alcool dont le point d'ébullition est à 78 degrés, on devrait avoir

$$\text{Pour le 1}^{\text{er}} \dots 78 + 18 = 96,$$

$$\text{Pour le 2}^{\text{e}} \dots 78 + 18 \times 3 = 132,$$

$$\text{Pour le 3}^{\text{e}} \dots 78 + 18 \times 4 = 150,$$

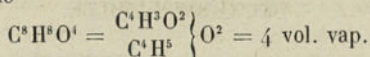
nombres qui, comme on le voit, se confondent sensiblement avec ceux que fournit l'expérience directe.

Cette différence de 18 degrés dans le point d'ébullition, qu'on observe dans le passage d'un terme quelconque de la série au suivant, se retrouve également lorsque l'on compare les éthers composés appartenant à deux séries homologues; c'est ainsi que, tandis que l'acétate de méthyle bout vers 57 à 58 degrés, l'acétate d'éthyle bout à 74; que, tandis que le butyrate de méthyle bout à 102, le butyrate d'éthyle bout à 119: il semble donc résulter de là que l'introduction d'une molécule du carbure d'hydrogène C^2H^2 apporte une élévation de température d'environ 18 degrés. Nous verrons dans un prochain Chapitre, où nous étudierons les acides dérivés des différents alcools que nous avons examinés précédemment, qu'il existe entre ces composés une équidistance à peu près semblable.

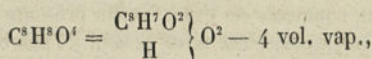
Le point d'ébullition de chaque terme de cette série diffère, en effet, d'environ 20 degrés; il diffère de 44 à 45 degrés de celui de l'éther formé par l'alcool vinique et de 62 à 63 degrés de l'éther correspondant dans la série méthylique.

On observe également entre un éther composé $C^{2m}H^{2m}O^4$ et son

acide isomère une différence de 80 à 82 degrés; c'est ainsi que, l'éther acétique



bouillant à 74 degrés, son isomère, l'acide butyrique



bout à 160 degrés.

M. Hermann Kopp, à qui l'on doit ces curieuses observations, a pareillement signalé des relations fort intéressantes relativement aux densités des éthers à l'état liquide. D'après ce savant, le volume atomique d'un acide organique est à peu près de 534 unités plus petit que le volume atomique de l'éther dérivant de l'action de cet acide sur l'alcool vinique. Il suit de là qu'on peut, à l'aide de cette loi, calculer la densité d'un éther lorsque l'on connaît celle de l'acide correspondant, et réciproquement. Quant aux éthers dérivés de l'alcool méthylique, le volume atomique serait d'environ 300 unités moindre que celui de l'éther correspondant dans la série vinique. D'où il résulte que le volume atomique de tout éther dérivé de l'alcool est supérieur de 234 unités à celui de la combinaison méthylique correspondante. Nous n'insisterons pas davantage sur ces considérations.

DEUXIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^2$.)

Un seul des composés de cette famille présente de l'intérêt : c'est l'alcool allylique ; c'est aussi le seul à l'égard duquel nous entrerons dans quelques détails.

ALCOOL ACÉTYLIQUE. (Éq. = 44.)

§ 361. Lorsque, après avoir saturé l'acide sulfurique concentré par de l'acétylène, on étend d'eau la liqueur, puis qu'on la distille, on obtient, par des rectifications systématiques, un liquide dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau, qui s'altère rapidement à l'air, et dont l'odeur, analogue à celle de l'acétone, est beaucoup plus irritante. Il se dissout complètement dans 10 à 15 parties d'eau pure ; le carbonate de potasse le sépare immédiatement. Il n'en est pas de même du chlorure de calcium.

M. Berthelot considère ce composé comme l'alcool acétylique



mais comme l'analyse de ce produit n'a pas été faite, et que la formation de dérivés analogues aux éthers composés n'a pas été réalisée, on ne saurait assurer que cette combinaison soit bien réellement un alcool.

Jusqu'à présent l'existence de ce composé, comme espèce distincte, est donc purement hypothétique.

ALCOOL ALLYLIQUE. (Éq. = 725 ou 58.)

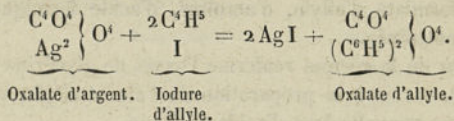
§ 362. A côté des alcools qui composent la série homologue si curieuse que nous venons de décrire vient se placer un composé qui, partageant avec eux un grand nombre de propriétés communes, présente néanmoins des caractères notablement différents. Ce produit, que nous sommes parvenus à isoler par une

méthode très-simple, M. Hoffmann et moi, a reçu de nous le nom d'*alcool allylique*, parce qu'en effet viennent s'y rattacher et l'acroléine (*aldéhyde allylique*) et l'acide allylique (*acrylique*), qui présentent à l'égard de cette substance des relations analogues à celles que nous offrent l'aldéhyde et l'acide acétique à l'égard de l'alcool vinique d'où elles dérivent.

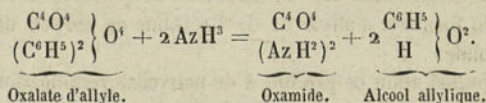
Le procédé dont nous avons fait usage pour obtenir cet alcool est calqué sur celui dont s'est servi M. Wurtz pour préparer quelques éthers composés de la série butylique; il consiste à faire agir le propylène iodé (*iodure d'allyle*)



dissous dans l'éther, sur l'oxalate d'argent. L'action s'effectue rapidement sous l'influence de la chaleur : il se dépose de l'iodure d'argent, tandis que l'éther retient en dissolution l'oxalate d'allyle formé, résultat qui s'explique facilement au moyen de l'équation



Sous l'influence de l'ammoniaque ce produit se transforme en oxamide, en mettant en liberté de l'alcool allylique. En effet, on a



MM. Tollens et Henninger ont fait connaître postérieurement un procédé qui permet de faire dériver directement l'alcool allylique de la glycérine, et par suite de l'obtenir plus commodément et en quantités assez considérables.

Lorsqu'on chauffe la glycérine sirupeuse avec de l'acide oxalique à la température d'environ 100 degrés, ce dernier se double en acides carbonique et formique, ce dernier demeurant tout entier en dissolution dans la glycérine. Si l'on verse suc-

cessivement de l'eau sur ce mélange, puis qu'on distille, on finit par entraîner tout l'acide formique produit. Nous reviendrons avec détails sur cette méthode à l'époque où nous traiterons de l'acide formique.

Si, au lieu d'opérer ainsi que nous venons de le dire, on porte la température à 200 degrés sans addition d'eau, les choses se passent tout autrement et l'on obtient cette fois de l'alcool allylique en abondance.

MM. Tollens et Henninger conseillent de chauffer 4 parties de glycérine avec 1 partie d'acide oxalique cristallisé dans une cornue, au centre de laquelle on dispose la boule d'un thermomètre. Le dégagement d'acide carbonique vif au commencement se ralentit progressivement pour se ranimer peu à peu vers 190 degrés, époque à laquelle se manifeste l'odeur piquante de l'alcool allylique. On change alors de récipient et l'on continue la distillation jusqu'à 260 degrés.

Il passe de 190 à 260 degrés de l'alcool allylique aqueux mélangé de formiate d'allyle, d'acroléine, d'acide formique et de glycérine entraînée.

Le résidu de la cornue renferme l'excès de glycérine et peut de nouveau servir à la préparation de l'alcool allylique en lui ajoutant une nouvelle dose d'acide oxalique.

On obtient l'alcool allylique en rectifiant le liquide brut de l'opération précédente.

Après dessiccation sur du carbonate de potasse, on le débarrasse du formiate d'allyle et de l'acroléine au moyen de la potasse solide.

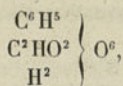
On soumet enfin ce produit à de nouvelles rectifications, dont la dernière doit s'opérer sur de la baryte anhydre. On obtient ainsi de l'alcool allylique pur et complètement privé d'eau.

§ 363. La transformation de la glycérine en alcool allylique dans les circonstances précédentes s'explique facilement au moyen de deux réactions qui se produisent successivement.

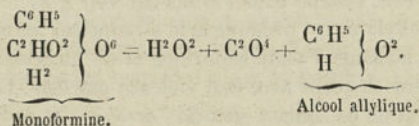
Dans la première, la glycérine



se change en *monoformine*



laquelle se décompose à son tour en alcool allylique, eau et acide carbonique. En effet on a :

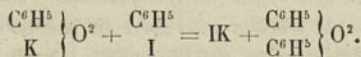


§ 364. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et très-mo-
bile, soluble en toutes proportions dans l'eau. Son odeur rappelle
à un faible degré celle de la moutarde. Il bout à 103 degrés.

La densité de ce produit qui décroît assez rapidement à me-
sure que la température s'élève est représentée, d'après M. Tol-
lens, par les nombres suivants :

Températures.	Densités.
0.....	0,870
13.....	0,860
25.....	0,851
47,5.....	0,831

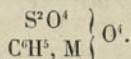
Traité par le potassium, il dégage de l'hydrogène et se trans-
forme en une matière gélatineuse qui correspond à l'alcool po-
tassé. L'iodure d'allyle attaque vivement ce produit et donne
naissance à de l'éther allylique; il se dépose en même temps de
l'iodure de potassium. En effet on a



En distillant l'alcool allylique avec le chlorure, le bromure ou
l'iodure de phosphore, on détermine avec la plus grande facilité
la production des *éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhy-
drique* de cette série.

L'alcool allylique se dissout à froid sans coloration dans l'a-
cide sulfurique au maximum de concentration et donne un acide

copulé parfaitement analogue à l'acide sulfovinique, formant avec les bases des composés cristallisables qu'on peut représenter par la formule générale



Fait-on intervenir la chaleur, l'alcool allylique se dédouble en allylène et eau, comme nous l'avons fait voir § 87.

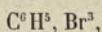
L'alcool allylique est promptement attaqué par les réactifs oxydants. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse agit sur ce corps avec une violence extrême. Les produits qui résultent de ce contact sont de l'*acroléine* et de l'*acide allylique*. Le noir de platine produit la même transformation.

§ 365. Le *chlorure d'allyle*, qui indépendamment du mode de production que nous avons indiqué précédemment prend encore naissance dans l'action réciproque de l'alcool allylique et de l'acide chlorhydrique, est un liquide incolore et très-mobile qui bout entre 46 et 47 degrés. Sa densité est de 0,934 à zéro.

Le *bromure d'allyle* est un liquide incolore dont l'odeur est excessivement irritante.

Sa densité est de 1,436 à 15 degrés. Il bout à 70 degrés.

Ce composé peut s'assimiler 2 molécules de brome en se transformant en *tribromure d'allyle*



liquide incolore, bouillant entre 217 et 218 degrés, qui se solidifie au-dessous de 10 degrés et se sépare sous la forme de beaux prismes doués de beaucoup d'éclat.

L'*iodure d'allyle* peut s'obtenir comme les composés précédents, en faisant agir l'iodure de phosphore sur l'alcool allylique. Il est préférable de distiller cet iodure de phosphore sur de la glycérine sirupeuse. Une réaction assez vive se produit, du propylène se dégage et l'on recueille dans le récipient un mélange d'iodure d'allyle et d'eau, tandis qu'il reste dans la cornue de la glycérine inaltérée, de l'iode, une substance iodée non étudiée et des acides du phosphore. Il faut avoir soin d'employer une cornue spacieuse en raison du boursoufflement considérable des matières.

Le liquide extrait du récipient, lavé à l'eau alcalisée, puis à l'eau pure et séché sur du chlorure de calcium anhydre, est purifié par distillation.

C'est un liquide incolore et mobile qui possède une odeur à la fois éthérée et alliagée.

Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il brunit rapidement sous l'influence de la lumière et de l'air à la manière des iodures organiques.

Sa densité est de 1,789 à 16 degrés. Il bout à 101 degrés.

Sa composition est représentée par la formule



Le sodium et le fer le décomposent, s'emparent de l'iode et mettent en liberté du *diallyle*



Il réagit vivement sur les sels d'argent en donnant naissance à des éthers allyliques qui correspondent à l'acide du sel employé. C'est ainsi que, en distillant un mélange d'iodure d'allyle avec le cyanure, l'acétate, le butyrate, le benzoate, le cyanate d'argent, etc., on obtient le *cyanure*, l'*acétate*, le *butyrate*, le *benzoate*, le *cyanate d'allyle*. Il réagit plus lentement sur les sels de potasse, en dissolution alcoolique, en donnant pareillement naissance à des éthers allyliques. Dans ce cas, il est nécessaire de faire intervenir la chaleur.

§ 366. Le *cyanure d'allyle* s'obtient en chauffant pendant quelques heures au bain-marie un mélange de cyanure d'argent et d'iodure d'allyle. Il se produit une huile épaisse et brune qui, par le refroidissement, se prend en une masse très-visqueuse, laquelle est probablement une combinaison de cyanure d'allyle et de cyanure d'argent.

De l'alcool et de l'éther ajoutés à ce résidu mettent en liberté le cyanure d'allyle.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et très-mobile dont l'odeur désagréable est des plus pénétrantes. A peine soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Sa densité est de 0,794 à 17 degrés. Il bout à une tempéra-

ture voisine de 100 degrés. Bouilli avec une solution concentrée de potasse, il dégage de l'ammoniaque en même temps qu'il se produit de l'acide crotonique.

L'oxyde d'allyle ou éther allylique, dont nous avons indiqué plus haut le mode de production, se rencontre en petite quantité dans l'huile d'ail brute.

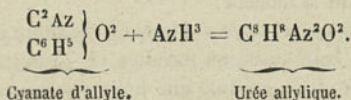
C'est un liquide incolore et mobile dont la densité est beaucoup plus faible que celle de l'eau. Son odeur est alliagée. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il bout entre 82 et 85 degrés.

Il forme avec l'acide nitrique une combinaison définie plus dense que l'eau et avec l'azotate d'argent un composé qui cristallise en prismes radiés, incolores et doués de beaucoup d'éclat.

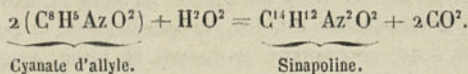
Si, au lieu de faire agir l'iode d'allyle sur l'allylate de sodium, on fait intervenir les iodures d'éthyle ou d'amyle, on obtient des éthers mixtes.

§ 367. Le cyanate d'allyle est un liquide très-limpide, bouillant à 82 degrés, doué d'une odeur vive et pénétrante, qui produit le larmolement à un très-haut degré. Ce composé s'échauffe légèrement lorsqu'on le mêle à l'ammoniaque et disparaît promptement. — La liqueur fournit par l'évaporation une belle substance cristallisée qui n'est autre que l'urée allylique.

En effet on a



Ce même cyanate d'allyle se solidifie complètement lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, en donnant un produit cristallisé connu depuis longtemps sous le nom de *sinapoline*, et qui n'est autre que la *diallylurée*. Sa formation s'explique au moyen de l'équation



Une lessive concentrée de potasse le décompose à l'ébullition

à la manière de l'éther cyanique, en donnant naissance à des bases ammoniacales au nombre desquelles figure l'*allylamine*.

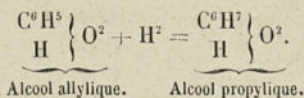
L'iodure d'allyle, traité par le sulfure de potassium, le sulfhydrate de sulfure et le sulfocyanure de potassium, donne le *sulfure*, le *sulfhydrate* et le *sulfocyanure d'allyle*; le premier et le troisième terme ne sont autre chose que l'essence d'ail et l'essence de moutarde, qu'on reproduit ainsi d'une manière artificielle avec la plus grande facilité.

§ 368. Comme il n'y aurait aucun intérêt à donner une description détaillée des différents dérivés de l'alcool allylique, nous nous contenterons de résumer dans le tableau suivant les termes connus de cette curieuse série :

Alcool allylique.....	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^5 \\ H \end{array} \right\} O^2$	= 4 vol. vap.
Éther allylique.....	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^5 \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} O^2$	»
Éther éthylallylique.....	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^5 \\ C^4 H^5 \end{array} \right\} O^2$	»
Éther amylallylique.....	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^5 \\ C^{10} H^{11} \end{array} \right\} O^2$	»
Chlorure d'allyle.....	$C^6 H^5 Cl$	»
Bromure d'allyle.....	$C^6 H^5 Br$	»
Iodure d'allyle.....	$C^6 H^5 I$	»
Sulfure d'allyle (essence d'ail).	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^5 \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} S^2$	»
Sulfhydrate de sulfure (mercaptan allylique).....	$\left. \begin{array}{l} C^6 H^5 \\ H \end{array} \right\} S^2$	»
Sulfocyanure d'allyle (essence de moutarde).....	$\left. \begin{array}{l} C^2 Az \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} S^2$	»
Cyanate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^2 Az \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} O^2$	»
Carbonate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^2 O^2 \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} O^1$	»
Acétate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^4 H^3 O^2 \\ (C^6 H^5) \end{array} \right\} O^2$	»

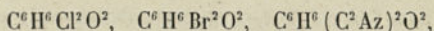
Butyrate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^8 H^7 O^2 \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} O^2$	= 4 vol. vap.
Valérate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^{10} H^9 O^2 \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} O^2$	»
Benzoate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^{14} H^5 O^2 \\ C^6 H^5 \end{array} \right\} O^2$	»
Oxalate d'allyle.....	$\left. \begin{array}{l} C^4 O^4 \\ (C^6 H^5)^2 \end{array} \right\} O^4$	»
Acide sulfo-allylique.....	$\left. \begin{array}{l} S^2 O^4 \\ C^6 H^5, H \end{array} \right\} O^4$	»
Sulfo-allylates.....	$\left. \begin{array}{l} S^2 O^4 \\ C^6 H^5 M \end{array} \right\} O^4$	»
Acroléine (aldéhyde allylique).	$C^6 H^4 O^2$	»
Allylène.....	$C^6 H^4$	»
Azoture d'allyle (allylamine).	$C^6 H^7 Az$	»
Urée allylique.....	$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2 O^2)^n \\ C^6 H^5, H \\ H^2 \end{array} \right.$	»
Diallylurée (sinapoline).....	$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2 O^2)^n \\ (C^6 H^5)^2 \\ H^2 \end{array} \right.$	»
Urée allylique sulfurée (thio- sinnamine).....	$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2 S^2 \\ C^6 H^5 H \\ H^2 \end{array} \right.$	»

§ 369. L'alcool allylique, dont nous venons de tracer rapidement l'histoire et qui forme le troisième terme d'une famille parallèle à la première, étant un alcool non saturé, peut évidemment, en fixant H^2 , repasser dans cette famille et donner naissance à l'alcool propylique; tel est le résultat qu'a réalisé M. Tollens. En effet on a



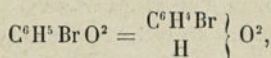
L'alcool allylique s'assimile pareillement 2 équivalents de

chlore, de brome ou de cyanogène, en donnant naissance aux composés

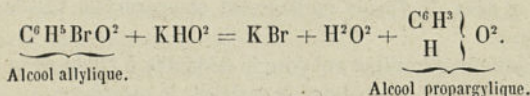


qui ne seraient autres que la *dichlorhydrine*, la *dibromhydrine* et la *dicyanhydrine*, ou tout au moins des isomères de ces produits.

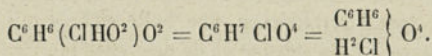
En faisant agir le brome sur l'alcool allylique dans certaines conditions, on obtient, au lieu d'un produit d'addition, un produit de substitution, l'*alcool allylique monobromé*



lequel est vivement attaqué par la potasse alcoolique avec production d'alcool propargylique. En effet on a



L'acide hypochloreux est absorbé, de même que le chlore ou le brome, par l'alcool allylique avec formation d'un composé qui n'est autre que la *monochlorhydrine*



L'éther éthylallylique s'unit également à l'acide hypochloreux.

On peut donc, comme on le voit, passer à volonté de l'alcool allylique à l'alcool propylique mono-atomique comme lui, ou revenir à la glycérine, d'où nous l'avons fait dériver, alcool triatomique que nous étudierons avec détails dans un prochain Chapitre.

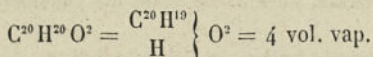
ALCOOL MENTHIQUE OU CAMPHE DE MENTHE.

(Éq. = 156.)

§ 370. Le camphre de menthe se présente à l'état de pureté sous la forme d'une matière cristallisable, qui fond à 25 degrés

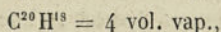
et bout sans éprouver d'altération à la température de 208 degrés. A peine soluble dans l'eau, ce produit se dissout en forte proportion dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther et le sulfure de carbone.

Sa composition est exprimée par la formule



En broyant à froid l'essence de menthe avec le double de son poids d'acide sulfurique au maximum de concentration, le mélange prend une couleur d'un rouge de sang. Si l'on chauffe au bain-marie, il se produit un carbure d'hydrogène qui présente à l'égard de l'essence les mêmes relations de composition que celles qu'on observe entre le gaz oléfiant et l'alcool; il se forme en outre un acide conjugué renfermant les éléments de l'essence et ceux de l'acide entièrement comparable à l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre le dédouble à l'aide de la chaleur en eau et en un hydrogène carboné, le *menthène*,



qui est à l'essence de menthe ce que le gaz oléfiant est à l'alcool.

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement; il passe à la distillation, avec l'oxychlorure, une huile ambrée qui, purifiée par des lavages à l'eau alcaline et de nouvelles rectifications, est complètement incolore. A l'état de pureté, c'est un liquide plus léger que l'eau, dont l'odeur rappelle celle des fleurs de macis. Il bout à 204 degrés.

Sa composition, représentée par la formule



démontre que c'est le correspondant du chlorure d'éthyle.

L'existence de ces différents composés suffit pour ranger le camphre de menthe dans la série des alcools. Si l'on ne connaît aujourd'hui qu'un petit nombre de ses dérivés, cela tient au poids élevé de son équivalent, ainsi qu'à la difficulté qu'on éprouve à purifier ces produits.

TROISIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m} H^{2m-2} O^2$.)

ALCOOL PROPARGYLIQUE. (Éq. = 56.)

§ 371. En traitant de l'allylène, § 90, et de l'alcool allylique, § 369, je vous ai fait voir comment on pouvait, en partant de l'alcool allylique monobromé, se procurer un alcool particulier auquel nous avons donné le nom d'*alcool propargylique*.

Ce composé, dont je vous ai fait connaître les propriétés physiques, présente des caractères spéciaux qui le différencient des alcools que nous avons étudiés précédemment et de ceux dont j'aurai à vous entretenir ultérieurement.

M. L. Henry, à qui l'on en doit la découverte, a décrit postérieurement quelques combinaisons étherées qui en dérivent et dont je me bornerai à vous dire quelques mots.

Les chlorure, bromure et iodure de phosphore, en agissant sur l'alcool propargylique, donnent naissance aux chlorure, bromure et iodure de propargyle.

Le *bromure de propargyle* est un liquide incolore et limpide dont la densité est de 1,52 à 20 degrés. Il bout entre 88 et 90 degrés.

L'*iodure* bout vers 120 degrés en se décomposant partiellement.

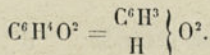
Le *sulfocyanate* prend naissance dans l'action réciproque du bromure et du sulfocyanate de potasse. C'est un liquide oléagineux, doué d'une forte odeur de moutarde, qui se décompose à la distillation.

Les chlorures des radicaux d'acides se comportent avec l'alcool propargylique comme avec les autres alcools, et donnent naissance à des éthers composés.

L'*acétate de propargyle*, le seul des éthers composés dont nous parlerons, est un liquide incolore dont l'odeur est dés-

agréable. Sa densité est de 1,003 à 12 degrés. Il bout entre 124 et 125 degrés.

La composition de l'alcool propargylique est représentée par la formule



CAMPBRE DE BORNÉO OU BORNÉOL. (Éq. = 1925 ou 154.)

§ 372. On extrait du *Laurus Borneo*, arbre qui croît en Amérique, une huile volatile hydrocarbonée et une substance concrète qui renferme de l'oxygène, à laquelle on donne le nom de *bornéol*.

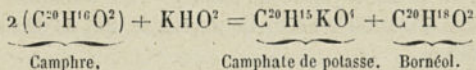
M. Jeanjean a pareillement signalé l'existence du bornéol dans l'alcool de garance.

Enfin M. Berthelot l'a retiré du succin par la distillation de cette résine, dans laquelle il paraît exister à l'état d'éther, avec de la potasse caustique.

Quelle que soit sa provenance, il jouit des mêmes propriétés chimiques; il ne présente de différences que relativement au pouvoir rotatoire.

L'isomérisie, relativement à cette propriété physique, se poursuit dans les divers dérivés de ce produit. D'après M. Berthelot, on pourrait transformer le camphre ordinaire en bornéol, à l'aide d'un procédé qui a permis à M. Cannizaro de transformer l'aldéhyde benzoïque en l'alcool qui lui correspond. Il suffit pour cela de chauffer à 180 degrés dans des tubes scellés à la lampe du camphre avec une solution alcoolique de potasse.

En effet on a



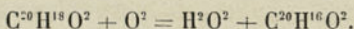
Le bornéol se présente sous la forme de petits cristaux blancs, transparents, friables, dont l'odeur rappelle à la fois celle du poivre et du camphre des laurinéés. Ce produit, que l'eau refuse de dissoudre, est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 98 degrés et bout à 212, sans éprouver d'altération.

Projeté sur l'eau, le bornéol se trouve bientôt animé d'un mouvement gyrateur, à la manière du camphre ordinaire.

L'acide phosphorique anhydre le dédouble en eau et en un hydrocarbure identique à l'huile hydrocarbonée naturelle.

L'acide azotique étendu le transforme à l'ébullition en camphre des laurinéés avec séparation d'une molécule d'eau :



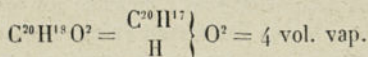
Le camphre pourrait être alors considéré comme l'aldéhyde du bornéol.

Le gaz chlorhydrique, ou la solution saturée d'acide chlorhydrique, le transforme, à l'aide de la chaleur, en *éther chlorhydrocamphorique*, isomère du camphre artificiel d'essence de térébenthine.

L'acide bromhydrique se comporte d'une manière analogue.

Chauffé en vase clos pendant plusieurs heures à la température de 200 degrés avec les acides stéarique et benzoïque, le bornéol engendre, suivant M. Berthelot, des éthers parfaitement analogues à ceux qui dérivent des alcools de la première et de la deuxième famille. Ces derniers se présentent sous la forme d'huiles parfaitement neutres, se dédoublant sous l'influence des alcalis en acides stéarique ou benzoïque avec régénération du bornéol.

La composition du bornéol est représentée par la formule



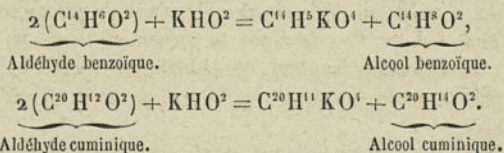
CINQUIÈME FAMILLE.

ALCOOLS AROMATIQUES.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.)

ALCOOL BENZOÏQUE.

§ 373. Il existe encore une autre classe d'alcools fort intéressants qui se forment, par l'action réciproque de l'aldéhyde correspondante et d'une dissolution alcoolique de potasse, sous l'influence d'une douce chaleur. C'est ainsi que les aldéhydes benzoïque et cuminique se transforment, lorsqu'on les place dans ces circonstances, en *alcools benzoïque* et *cuminique*; il se produit, en outre, une proportion équivalente d'acides benzoïque et cuminique. Ces transformations peuvent s'expliquer de la manière la plus nette au moyen des équations suivantes :

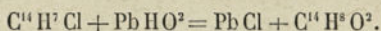


Ces alcools se dédoublent sous l'influence des réactifs en des produits analogues à ceux que fournit l'alcool ordinaire; la seule différence consiste dans la plus grande complexité de leur molécule, et dans la plus grande difficulté qu'on éprouve à réaliser ces combinaisons. Afin de vous en donner une idée, je tracerai d'une manière sommaire l'histoire de ces deux produits.

ALCOOL BENZOÏQUE. (Éq. = 108.)

§ 374. Ce composé, qu'on obtient en faisant réagir une dissolution alcoolique de potasse sur l'huile volatile d'amandes amères, prend également naissance lorsqu'on chauffe pendant quelques

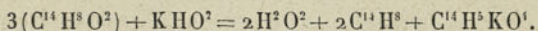
heures le chlorure de benzyle avec de l'oxyde de plomb hydraté mélangé d'eau. En effet on a



L'alcool benzoïque se présente après complète purification sous la forme d'un liquide incolore et plus dense que l'eau. Il bout à 204 degrés sans éprouver d'altération et possède un pouvoir réfringent considérable.

Chauffé en présence de l'air et du noir de platine, l'alcool benzoïque en absorbe l'oxygène et se change en essence d'amandes amères. L'acide nitrique affaibli le transforme, sous l'influence d'une douce chaleur, d'abord en essence d'amandes amères et finalement en acide benzoïque. Les différents corps qui cèdent facilement leur oxygène se comportent de la même manière.

Chauffé avec une solution concentrée de potasse dans l'alcool, ce composé se dédouble en toluène et benzoate de potasse, ainsi que l'exprime l'équation



Le gaz chlorhydrique se dissout dans l'alcool benzoïque avec dégagement de chaleur, et bientôt la liqueur se sépare en deux couches. La couche inférieure est l'éther chlorhydrique de la série, l'autre est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

L'éther *chlorhydrobenzoïque* formé dans cette réaction est un liquide incolore, plus dense que l'eau, très-réfringent et doué d'une odeur forte. Il bout vers 185 degrés. La potasse caustique en sépare le chlore à l'état de chlorure et régénère l'alcool benzoïque. Chauffé au bain-marie avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, l'éther chlorhydrobenzoïque se change en une base cristallisable et fusible, la *tribenzylamine*; il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque.

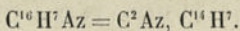
Lorsqu'on fait agir le chlore sur la vapeur de toluène, il est facile de reconnaître que le premier produit de la substitution dont la composition est exprimée par la formule



n'est autre que l'éther chlorhydrobenzoïque.

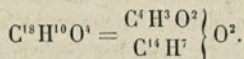
En faisant réagir ce composé sur le cyanure de potassium, du

chlorure de potassium prend naissance, et l'on obtient un liquide incolore, volatil, qui n'est autre que l'éther *cyanhydrobenzoïque*.



Ce composé, de même que l'éther cyanhydrique ordinaire, se change par ébullition avec la potasse caustique en *acide toluïque* avec dégagement d'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe doucement un mélange d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'alcool benzoïque, il se forme à la surface du liquide une couche étherée qui constitue l'éther *acétobenzoïque*



Cet éther est incolore et possède une odeur aromatique qui rappelle le parfum de certaines poires. Il bout à 200 degrés. La potasse le dédouble en acide acétique et alcool benzoïque.

En soumettant à la distillation un mélange d'alcool benzoïque et de chlorure de benzoyle, on observe un dégagement abondant d'acide chlorhydrique en même temps qu'on recueille dans le récipient un produit cristallisé mélangé d'une assez forte proportion d'une huile jaunâtre. Les cristaux et l'huile présentent la composition du *benzoate de benzyle*.

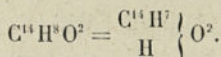
En chauffant en tubes scellés à 125 degrés un mélange d'alcool benzoïque et d'acide borique anhydre réduit en poudre, on obtient une masse que surnage une huile de couleur verdâtre qui, lavée, puis séchée, passe à la distillation entre 310 et 315 degrés.

Ce produit, qui à l'état de pureté se présente sous la forme d'une huile incolore, n'est autre que l'éther *benzylique*.

Chauffé au-dessus de 315 degrés en vase clos, il se décompose en plusieurs substances au nombre desquelles figurent le toluène et l'aldéhyde benzoïque.

Bien que M. Cannizaro, à qui l'on doit l'étude de ce composé, n'ait pas poussé plus loin ses recherches sur cette substance, les analogies des produits que nous venons de décrire avec les composés étherés formés par l'alcool vinique sont telles, qu'on ne saurait méconnaître son véritable rôle.

La composition de l'alcool benzoïque est représentée par la formule



La *péruvine* obtenue par M. Fremy, dans la saponification de la cinnaméine brute, est, ainsi que l'ont reconnu MM. Kraut et Grimaux, de l'alcool benzoïque impur.

ALCOOL CUMINIQUE. (Éq. = 150.)

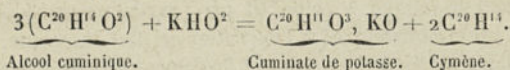
§ 373. Lorsqu'on ajoute au cuminol (partie oxygénée de l'essence de cumin) plusieurs fois son volume d'une dissolution alcoolique de potasse, ce produit se scinde, par une ébullition d'une demi-heure environ, en cuminate alcalin et alcool cuminique, ainsi que nous l'avons établi § 373; il se forme en outre une petite quantité de cymène.

Le cymène est un produit accidentel résultant d'une action secondaire. Quoi qu'il en soit, ces deux produits peuvent être séparés l'un de l'autre par une distillation fractionnée, l'alcool cuminique ne distillant qu'à 243 degrés, tandis que le cymène passe en entier à 171 degrés.

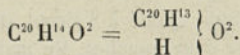
A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique faible.

Chauffé avec du potassium, il dégage de l'hydrogène et produit une masse solide grenue que l'eau décompose en formant de la potasse et régénérant l'alcool cuminique. L'acide azotique le convertit à l'aide de la chaleur en acide cuminique.

Par une longue ébullition avec la potasse alcoolique, l'alcool cuminique se dédouble en cuminate et cymène; c'est ce qu'exprime l'équation



La composition de l'alcool cuminique est représentée par la formule



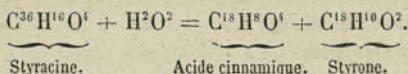
SIXIÈME FAMILLE.

(Formule générale : $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.)

ALCOOL STYROLIQUE OU STYRONE. (Éq. = 134.)

§ 376. On obtient cette substance, qu'on désigne encore sous le nom de *styrone*, en distillant la styracine avec une solution concentrée de potasse ou de soude. Le liquide laiteux, qui s'est condensé dans le récipient, s'éclaircit au bout de quelque temps, lorsqu'on le sature par du sel marin, par suite de la séparation d'une huile qui vient se rassembler à la surface et se concrète bientôt en une masse dure et cristalline.

La formation de la styrone, dans ces circonstances, s'explique au moyen de l'équation



L'alcool styrolique se sépare de ses dissolutions sous la forme de belles aiguilles soyeuses dont l'odeur agréable rappelle celle des jacinthes. Il fond vers 33 degrés et bout à 250. Il est assez soluble dans l'eau. L'alcool, l'éther, la benzine, les huiles fixes et volatiles le dissolvent en grande quantité.

Lorsqu'on abandonne au refroidissement une dissolution aqueuse de styrone saturée à l'ébullition, elle se trouble et ne s'éclaircit qu'au bout de quelques heures en se remplissant d'aiguilles.

L'alcool styrolique se convertit par l'oxydation en aldéhyde, puis en acide cinnamique; si l'oxydation est plus énergique, il y a formation d'aldéhyde benzoïque et finalement d'acide benzoïque. Ce dernier résultat s'obtient lorsqu'on fait intervenir l'acide chromique.

L'acide chlorhydrique ajouté à l'alcool styrolique le liquéfie et bientôt il se forme deux couches. En maintenant le mélange

à 100 degrés pendant quelque temps, il se sépare une huile jaunâtre qu'on purifie par des lavages à l'eau, la dessiccation sur du chlorure de calcium et la distillation. L'huile ainsi purifiée n'est autre que le *chlorure de styryle*

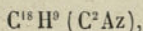


Ce produit, qui ne se solidifie pas même à -19° , possède à la fois l'odeur de la cannelle et celle de l'anis.

Traité par l'iodure de phosphore, l'alcool styrolique donne un iodure

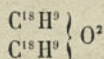


C'est une huile semblable à la précédente, qui distille sans altération avec la vapeur d'eau. Ces deux produits, en réagissant en vase clos sur le cyanure de potassium, donnent naissance au cyanure de styryle



substance huileuse, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther.

L'éther styrolique

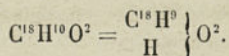


s'obtient en faisant agir l'acide borique anhydre sur l'alcool styrolique. C'est une huile épaisse, de couleur ambrée, plus pesante que l'eau, dont l'odeur rappelle celle de la cannelle.

Enfin le chlorure de styryle, étant chauffé en tubes scellés avec une solution alcoolique d'ammoniaque, donne naissance au chlorhydrate d'une ammoniaque composée, la *styrolamine*.

La base ammoniacale extraite de ce sel se présente sous la forme de petits cristaux incolores, fusibles à une température peu élevée, et doués d'une saveur très-amère.

La composition de l'alcool styrolique est représentée par la formule



CHOLESTÉRINE. (Éq. = 360.)

§ 377. Cette substance, dont M. Chevreul a signalé l'existence dans la bile normale de l'homme et de plusieurs animaux, se rencontre dans diverses parties de l'organisme animal. C'est ainsi qu'on a constaté sa présence dans le sang, dans le cerveau, dans le jaune d'œuf, ainsi que dans certains produits morbides. Elle forme la presque totalité des calculs biliaires.

On en a pareillement constaté l'existence dans le règne végétal. M. Bencke l'a extraite des pois et de l'huile d'olive. M. Ritthausen l'a trouvée dans la matière grasse du blé; enfin M. Hoppe Seyler l'a retirée des grains de maïs.

C'est des calculs biliaires qu'on la retire d'ordinaire; il suffit, pour cela, de faire bouillir ces calculs réduits en petits fragments, avec de l'alcool, auquel on ajoute du noir animal, et de jeter le liquide bouillant sur un filtre. Par le refroidissement, la cholestérine se dépose sous la forme de lamelles blanches, d'apparence nacré, qui sont plus légères que l'eau.

La cholestérine est dépourvue d'odeur et de saveur. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, cette substance se dissout en assez forte proportion dans l'alcool bouillant d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous la forme de lames cristallines. L'éther, l'essence de térébenthine, ainsi que les huiles grasses, la dissolvent facilement.

Elle fond à 137 degrés en un liquide incolore qui se prend par le refroidissement en une masse feuilletée.

Soumise à la distillation sèche, la cholestérine se décompose partiellement en donnant des produits huileux, des hydrocarbures solides et des gaz.

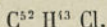
La potasse bouillante n'attaque pas la cholestérine, même en solution concentrée; mais la chaux potassée l'attaque à 250 degrés; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient une matière grasse particulière.

Soumise à la distillation avec de l'acide phosphorique anhydre ou de l'acide sulfurique au maximum de concentration, la cholestérine

térine se dédouble en donnant naissance à des hydrocarbures avec séparation d'eau.

§ 378. Les recherches de M. Berthelot ont établi de la manière la plus nette la fonction chimique de cette substance : c'est un véritable alcool, se comportant à la manière des alcools les plus simples, dont elle ne diffère qu'en ce qu'en raison du poids élevé de sa molécule, et par suite de sa moindre stabilité, la formation de ses dérivés est plus difficile à réaliser.

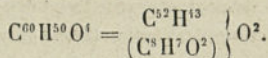
Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures en tubes scellés de la cholestérine avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique saturé, on obtient un produit d'apparence résineuse très-altérable. Si, au lieu d'opérer de la sorte, on traite la cholestérine par le perchlorure de phosphore, à l'aide de la chaleur, on obtient une substance qui se présente, après purification, sous la forme de cristaux aciculaires. Cette dernière n'est autre que le *chlorure de cholestéryle*,



Ce produit est très-stable et n'est pas décomposé même par l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse concentrée.

En chauffant pendant douze heures environ, à 200 degrés, en tubes scellés, un mélange de cholestérine et d'acide butyrique, on obtient un véritable éther composé qui se présente, après purification, sous la forme d'une matière blanche cristallisée, très-soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare sous forme cristalline par le refroidissement.

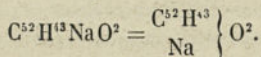
Cette substance, qui n'est autre que la cholestérine butyrique, est représentée par la formule



Les acides acétique, stéarique, benzoïque, chauffés en tubes scellés avec la cholestérine, donnent naissance à des produits analogues susceptibles de se dédoubler au contact des alcalis, à la manière des éthers composés, en acide et cholestérine, ce qui justifie suffisamment le rôle que nous avons attribué à cette substance.

Lorsqu'on fait agir le sodium sur de la cholestérine dissoute dans l'huile de pétrole, ce métal se recouvre d'une couche blanche, qui se dissout dans le chloroforme et s'en sépare sous la forme d'aiguilles soyeuses par l'évaporation.

Cette combinaison, analogue à l'alcool sodé, que nous désignerons sous le nom de *cholestérine sodique* ou de *cholestérate de sodium*, est représentée par la formule



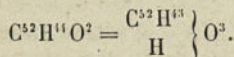
Traitée par les iodures des différents radicaux alcooliques, elle donne naissance à des éthers mixtes.

§ 379. Lorsque, après avoir fait bouillir la cholestérine avec son poids d'acide azotique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, on étend d'eau la liqueur refroidie, il se sépare une matière jaune qui constituerait, d'après MM. Pelletier et Caventou, un acide particulier auquel ils ont donné le nom d'*acide cholestérique*.

Ce produit, dont la composition n'est pas connue, se dépose, par l'évaporation spontanée de sa dissolution alcoolique, sous la forme d'aiguilles blanches.

Il forme des sels qui sont tous colorés et incristallisables.

La composition de la cholestérine est exprimée par la formule



§ 380. On peut considérer les alcools de la première famille comme dérivant du premier terme par la substitution d'un radical hydrocarboné monoatomique à l'une des 4 molécules d'hydrogène qu'il renferme, ce premier terme dérivant lui-même du gaz des marais dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par HO². On aurait ainsi la série suivante :

C ² H ⁵ HO ²	Alcool méthylique.
C ² H ² (C ² H ³)HO ²	» propylique.
C ² H ² (C ¹ H ⁵)HO ²	» éthylique.
C ² H ² (C ⁶ H ⁷)HO ²	» butylique.
.....

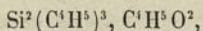
En se basant sur les analogies si frappantes que présentent le silicium et le carbone au point de vue des fonctions chimiques, il était permis de concevoir le possibilité d'obtenir des composés analogues à ceux que nous venons de passer en revue, dans lesquels les 2 équivalents de carbone du composé fondamental seraient remplacés par Si^2 , et dont par suite la composition serait représentée par les formules parallèles

$\text{Si}^2\text{H}^3\text{HO}^2$	Alcool silicométhylque.
$\text{Si}^2\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^3)\text{HO}^2$..	» éthylique.
$\text{Si}^2\text{H}^2(\text{C}^4\text{H}^3)\text{HO}^2$..	» propylique.
$\text{Si}^2\text{H}^2(\text{C}^6\text{H}^7)\text{HO}^2$..	» butylique.
.....

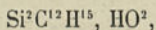
le premier terme pouvant être considéré comme dérivant, à la manière de l'esprit-de-bois, de Si^2H^4 , l'analogue du gaz des marais.

§ 381. Les travaux si considérables de M. Friedel et de ses collaborateurs, MM. Crafts et Ladenburg, sur les *chlorhydrines siliciques*, le *silicoforme*, les acides *siliciformique*, *anhydre* et *hydraté*, etc., rendaient très-probable la réalisation de composés de cette nature. Les recherches ultérieures de M. Ladenburg ont confirmé ces prévisions en nous faisant connaître des composés qu'on doit considérer comme de véritables alcools siliciés.

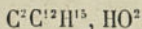
Lorsqu'on fait agir sur le silicate d'éthyle des agents de réduction, tels que le sodium et le zinc éthylique, on obtient diverses substances au nombre desquelles figure le produit



composé très-stable, sur lequel l'air n'exerce aucune action. L'eau le décompose à 200 degrés, en fournissant comme produit principal un composé représenté par la formule

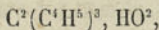


doué des propriétés d'un véritable alcool correspondant par sa composition à l'alcool heptylique



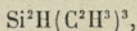
et que pour cette raison M. Ladenburg a désigné sous le nom
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

d'alcool silicoheptylique. Ce produit intéressant engendre des éthers à la manière des autres alcools; par ses allures, il vient se ranger dans la catégorie des alcools tertiaires et se placer à côté de l'alcool de M. Nahapetion, § 346. Sa véritable formule serait alors la suivante :

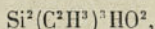


et par suite on devrait le désigner sous le nom de *triéthylsilicol*.

En remplaçant les 3 équivalents de chlore du silicoforme par 3 équivalents de méthyle, on obtiendrait évidemment le composé

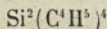


lequel devrait fournir, par l'action successive du chlore et de la potasse, l'homologue inférieur de l'alcool précédent et le correspondant du triméthylcarbinol, auquel il faudrait attribuer la formule



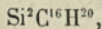
et qui constituerait alors le *triméthylsilicol*.

§ 382. Désigné par MM. Friedel et Ladenburg, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom d'*éthide silicique* et considéré postérieurement par eux comme l'*hydrure de silicononyle*, le composé



peut devenir à son tour le point de départ de la formation d'un nouvel alcool.

En effet, si l'on peut représenter sa constitution au moyen de la formule



on comprend que ce produit, qui devient alors l'analogue de l'hydrure de nonyle



puisse, à la manière de ce dernier, se transformer en un alcool, à l'aide de la méthode que nous avons fait connaître, M. Pelouze et moi, pour la conversion de l'hydrure de nonyle en alcool nonylique

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions, et l'on connaît aujourd'hui l'*alcool siliconylique*, liquide incolore et volatil, bouillant à 190 degrés, engendrant des éthers, présentant, en un mot, tous les caractères d'un alcool.

On voit, d'après ce très-court exposé, quel vaste champ se trouve ouvert aux recherches, rien qu'en ce qui concerne la formation de composés analogues aux alcools, dans lesquels Si^2 joue le rôle d'élément groupant à la manière de C^2 dans les divers homologues de l'esprit-de-bois.

FIN DU TOME PREMIER.