

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

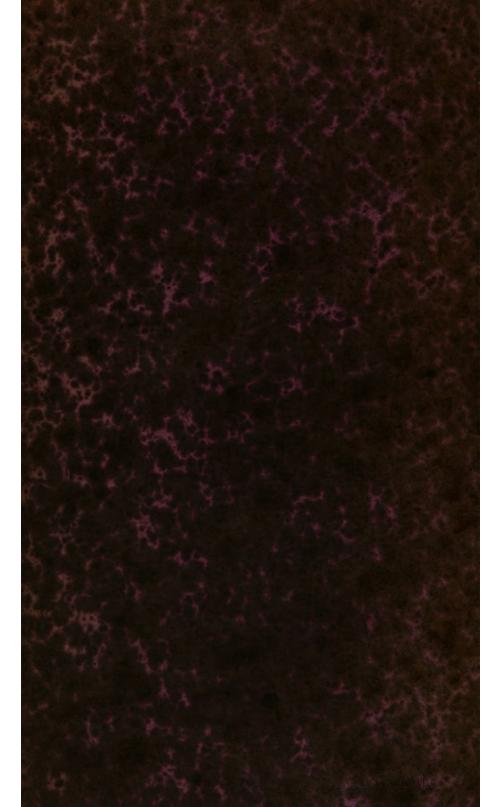
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

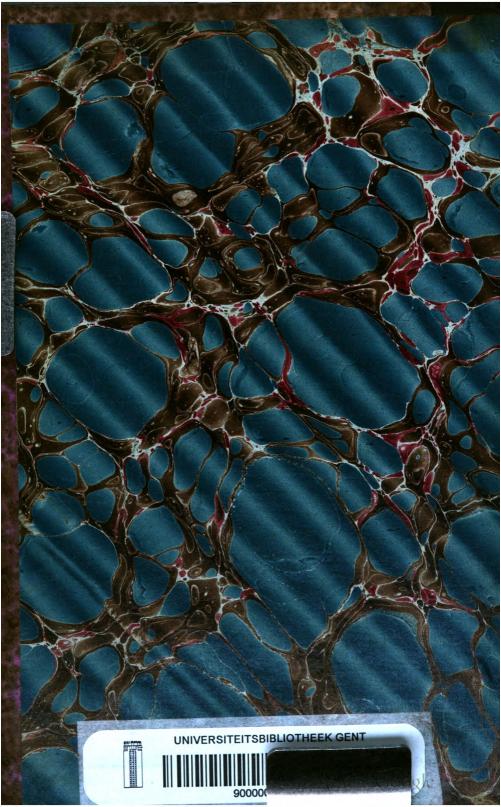
We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + Keep it legal Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/







Ching. 337=

Digitized by Google

ÉLÉMENTS DE CHIMIE.

Digitized by Google

284-

Chri

M. 3911

Nancy, imprimerie de Grimblot, ve Raybois et Comp., rue St-Dizier, 125.

# ÉLÉMENTS

DE

# CHIMIE **INORGANIQUE ET ORGANIQUE**

# PAR F. WÖHLER,

TRADUITS DE L'ALLEMAND SUR LES ÉDITIONS 11° ET 5°

## PAR LOUIS GRANDEAU,

Avec le concours Et des additions DE H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. DU DOCTEUR F. SACC



### PARIS,

EMILE MELLIER,

LIBRAIRE,

NANCY, GRIMBLOT, V<sup>e</sup> RAYBOIS ET COMP., IMPRIMEURS-LIBRAIRES, rue Pavée-Saint-André-des-Arts, 17. | place Stanislas, 7, et rue St-Dizier, 125.

1858.



Seule traduction française publiée avec l'autorisation de l'auteur.

# AVERTISSEMENT DU TRADUCTEUR.

L'ouvrage dont j'offre anjourd'hui la traduction au public a été publié par l'auteur en deux parties; l'une traite de la *Chimie inorganique*, l'autre comprend la *Chimie organique*. La première est arrivée déjà à sa onzième édition et la cinquième édition de la deuxième partie est à peu près épuisée.

L'illustre professeur de Göttingen a bien voulu rédiger pour ma traduction de sa chimie minérale toutes les additions et tous les changements devenus nécessaires par suite des progrès qu'a faits cette science depuis 1854 (1), progrès auxquels il a si largement contribué.

Il serait trop long d'énumérer ici les changements que M. Wöhler a apportés à son livre sans toutefois en avoir en rien modifié le fond, et je me bornerai à citer quelques additions importantes de l'auteur :

(1) Epoque où ont paru la 11<sup>e</sup> édition de la Chimie inorganique et la 5<sup>e</sup> édition de la Chimie organique. METALLOÏDES : Les articles *Bore* et *Silicium* sont entièrement nouveaux et forment le résumé des belles découvertes de M. Wöhler et de M. H. Sainte-Claire Deville sur ces corps simples.

Les travaux récents sur les acides *fulminique* et *fulminurique* ont trouvé place après l'histoire du cyanogène.

METAUX : La préparation et les propriétés du lithium, du baryum, du strontium, du calcium, du magnésium, de l'aluminium, du glucium, de l'uranium et du molybdène, sont résumées d'après les beaux travaux publiés dans ces dernières années.

De son côté, le savant collaborateur et ami de M. Wöhler, M. H. Sainte-Claire Deville, avec l'agrément de l'auteur, a bien voulu mettre à ma disposition des notes relatives à la préparation et aux propriétés d'un grand nombre de corps simples et de composés métalliques, notes résumant les recherches exécutées dans le laboratoire de l'Ecole Normale. C'est ainsi que j'ai pu intercaler dans l'ouvrage des observations nouvelles, et pour la plupart inédites, sur le sodium, la préparation à l'état de pureté du fer, du nickel, du cobalt, du manganèse; sur la production artificielle du bromure et de l'iodure d'argent cristallisés; sur la manière dont se comportent l'argent, l'or et le platine à des températures très-élevées; sur le titane et son affinité pour l'azote; enfin sur la préparation et les propriétés du chrome, etc.

M. le docteur Sacc, auquel appartient la première idée de cette traduction, m'a prêté depuis le commencement de cette publication un concours bien utile et dont je ne saurais trop le remercier. Il a eu l'obligeance de revoir mon manuscrit, travail toujours pénible et pour lequel je suis heureux de pouvoir lui témoigner toute ma gratitude.

Digitized by Google

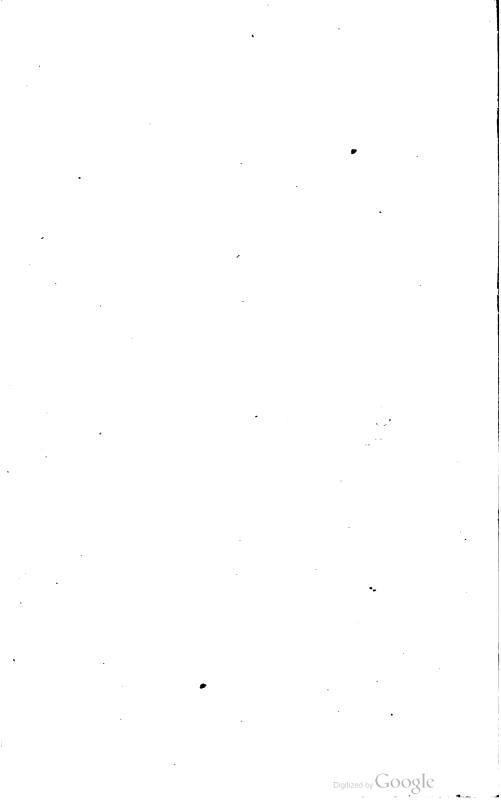
De plus, c'est d'après ses conseils que je me suis déterminé à adopter la nomenclature latine, qui m'a souvent permis de rendre plus claires certaines dénominations, assez difficiles à exprimer avec la nomenclature généralement usitée en France.

J'ai fait tous mes efforts pour conserver au livre de M. Wöhler la clarté et la précision avec lesquelles il est écrit. J'ai sacrifié plus d'une fois peut-être l'élégance à la fidélité scrupuleuse qui est, selon moi, la première qualité d'une traduction; mais n'ayant eu d'autre but que de faciliter aux chimistes français, professeurs et élèves, la lecture d'un des meilleurs traités de chimie élémentaire qui ait jamais été publié, je m'estimerai bien heureux si j'ai pu faire passer dans notre langue, avec son style à la fois clair et concis, l'œuvre de l'illustre successeur de Berzélius.

Je saisis avec empressement l'occasion qui s'offre à moi d'exprimer publiquement toute ma reconnaissance à M. Wöhler et à M. H. Sainte-Claire Deville, pour les témoignages de bienveillance et d'amitié dont ils m'ont constamment honoré depuis que j'ai le bonheur de les connaître personnellement.

Paris, janvier 1858.

L. G.



# PRÉFACE

# DE LA TRADUCTION FRANÇAISE.

En publiant la 11° édition de ses Eléments de chimie minérale, et la 5° des Eléments de chimie organique, M. Wöhler rappelle qu'il les a essentiellement écrits pour servir de guide aux professeurs, dans leur enseignement oral. L'usage de ce livre doit donc être accompagné d'expériences convenablement choisies, ainsi que des additions ou des retranchements nécessités par le but même de l'enseignement.

M. Wöhler pense qu'il est plus avantageux de rapporter les généralités placées en tête du livre, à l'histoire des corps auxquels elles s'appliquent le mieux, plutôt que de les exposer isolément : il ne développe, non plus, la théorie des équivalents que lorsque les élèves peuvent l'appliquer eux-mêmes à une quantité suffisante de faits.

Il n'aborde la théorie du cyanogène qu'après avoir achevé l'étude de ses combinaisons, parce que, plus compliquée que celle des corps simples, cette étude sert comme d'introduction à la chimie organique.

Pour la chimie organique, M. Wöhler, faisant abstraction des formules, a adopté une espèce de système naturel qui, basé sur des propriétés générales chimiques, physiologiques ou organoleptiques, en favorise singulièrement l'étude.

Digitized by Google

Ayant pris pendant plusieurs années l'ouvrage de M. Wöhler pour base de mes leçons à l'Académie de Neuchâtel, j'en reconnus si vivement les avantages, que je le traduisis en français et je m'apprêtais à le publier, quand la révolution de 1848 vint m'arracher à mes travaux et à ma patrie. Des circonstances bien graves m'empêchèrent de reprendre plus tard cette publication, jusqu'en 1856. A cette époque, deux nouvelles éditions allemandes s'étant rapidement succédées, la traduction devait être refaite en entier, et comme je ne pouvais plus disposer librement de mon temps, je m'adressai dans ce but à mon ami, M. Louis Grandeau. Comprenant la portée de cet excellent ouvrage, M. Grandeau en a entrepris la traduction et l'a rapidement conduite à bonne fin ; c'est donc à lui, que la France est redevable d'un bon livre de plus.

Nous n'essayerons pas de faire l'éloge des Eléments de Chimie de M. Wöhler; il suffit d'y jeter un coup d'œil pour voir aussitôt, que c'est le résumé le plus complet et le plus fidèle, le plus précis et le plus clair de l'état actuel de la chimie. C'est à ce précieux ensemble de qualités exceptionnelles, que les *Eléments de chimie* doivent d'être adoptés dans toutes les écoles supérieures d'Allemagne et de la Suisse allemande, et d'y être tellement recherchés, que chacune de leurs nombreuses éditions est vendue, avant même que d'être mise sous presse.

SACC.

Digitized by Google

Wesserling, décembre 1857.

# PREFACES DE L'AUTEUR

Pour la 11° édition allemande de la Chimie inorganique et pour la 5° édition de la Chimie organique.

Sans perdre de vue la destination primitive de ce livre, je me suis efforcé, dans cette nouvelle édition, de le compléter et d'y apporter d'importantes modifications. Comme il est destiné avant tout à servir de guide pour l'enseignement oral, je suppose que les faits et les phénomènes sont démontrés par des expériences et exposés avec plus de détails. J'ai voulu qu'il laissât au maître assez à expliquer et à l'étudiant assez à penser. Suivant le but de son enseignement, et le degré d'instruction de ses élèves, le maître pourra insister plus ou moins sur certains points.

Pour ceux qui commencent l'étude des sciences naturelles, quand surtout elle ne doit être qu'accessoire, il est nécessaire de présenter les choses dans leur plus grande simplicité. Il faut alors rejeter, parmi les richesses de la

Digitized by Google

science, tout ce qui devra faire plus tard l'objet d'une étude particulière ou, comme cela se présente souvent dans ce livre, ce qui n'est destiné qu'aux exercices pratiques du laboratoire.

Quant aux lois générales qui forment les Notions préliminaires, elle ne doivent pas servir d'introduction à un cours oral; il faut au contraire les rattacher aux cas particuliers, et les démontrer par l'étude spéciale des corps, car le commençant ne pourrait les comprendre sans une connaisance préalable des faits et des phénomènes. Résumées brièvement dans l'introduction, il est préférable de ne pas les exposer en commençant le cours et de les rattacher séparément aux cas particuliers auxquels ces lois se rapportent, la connaissance préalable des faits, des phénomènes et des corps étant indispensable à leur intelligence. Ainsi il me semble convenable de donner les explications relatives aux états d'agrégation, aux points de fusion et d'ébullition constants, en étudiant l'eau; la cristallisation, les formes cristallines et le dimorphisme, avec l'histoire du soufre; l'allotropie en traitant du phosphore. La théorie des équivalents ne peut être exposée que lorsque les commençants ont appris à connaître un certain nombre de faits et de corps chimiques, et qu'ils possèdent une idée générale des proportions pondérales suivant lesquelles s'effectuent les combinaisons chimiques; je crois qu'on ne doit donner de détails à ce sujet, qu'après avoir fait l'histoire des métalloïdes. Le cyanogène et ses composés acides, qui par leur mode de formation et leur manière de se comporter présentent déjà une certaine difficulté, ne devront peut-être trouver place qu'à côté du cyanide hydrique.

Les notions générales relatives aux métaux ont été don-

Digitized by Google

nées, avec intention, d'une manière assez étendue pour que l'élève doive en prendre connaissance en particulier, et pour que le professeur ne développe dans ses leçons que les sujets qui réclament des éclaircissements ou ceux qui nécessitent des expériences. C'est là que doit trouver place l'étude relative à l'action du courant électrique sur les composés chimiques.

Göttingen, avril 1854.

W.

Ce livre, que j'ai remanié pour le mettre au courant de la science, est destiné à servir de guide pour l'enseignement oral; c'est un canevas qui devra être rempli par le professeur. L'ordre dans lequel j'ai exposé les faits, ordre dont on peut avoir une idée en jetant les yeux sur la table, est une sorte de système naturel suivant lequel les corps organiques, si importants par leur portée physiologique, formés dans l'économie animale ou végétale, et les corps ~ obtenus artificiellement à l'aide des premiers, sont rangés en séries, à l'exception toutefois de certaines grandes classes de corps, tels que les alcools, qu'il m'a paru plus naturel d'étudier dans des chapitres spéciaux. Dans l'état actuel de la chimie organique, cet ordre me semble être le plus utile pour les commençants. On doit laisser au professeur le soin d'embrasser sous un point de vue général

et, à leur lieu et place, les relations et les faits épars dans le livre ; il lui appartient également d'exposer et de développer les idées diverses qui ont été émises sur la constitution de certains corps. En dehors de l'étude théorique générale de la chimie organique, ce livre doit servir d'appendice aux travaux pratiques du laboratoire; c'est pourquoi on y trouvera une foule de détails que j'y ai donnés dans ce but.

Göttingen, février 1854.

W.



# ABRÉVIATIONS ET OBSERVATIONS.

P. S. Pesanteur spécifique.

Eq. Equivalent.

Aq. Equivalent d'eau (aqua).

Les mesures de capacité et de longueur sont toutes rapportées au système métrique.

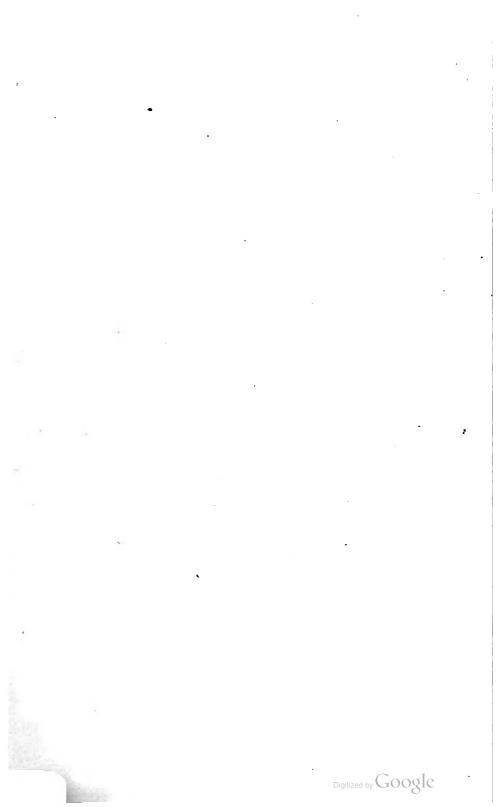
Les évaluations de température correspondent au thermomètre centigrade. Les quantités de degrés qui ne sont précédées d'aucun signe, sont considérées comme précédées du signe +. Bx. : 18° pour + 18°.

Les indications relatives aux titres des monnaies et des objets d'argent et d'or se rapportent aux alliages fabriqués et contrôlés en France.

Le traducteur a placé entre parenthèses les principaux synonymes qu'on rencontre dans les divers traités de Chimie. Ex. : Sucre de gélatine (glycocolle), *Ethylène* (gaz oléfiant).

STOR MAN

Digitized by Google



# ÉLÉMENTS DE CHIMIE.

PREMIÈRE PARTIE.

# CHIMIE INORGANIQUE.

BOBE

# **NOTIONS PRÉLIMINAIRES.**

1. Tous les corps qui constituent la masse de notre planète et les êtres vivant à sa surface sont simples ou composés. Les derniers peuvent être réduits en corps simples. Les corps simples ne peuvent par aucun moyen être divisés en de nouveaux corps, leur nature ne peut pas varier; ils ne sauraient être anéantis : on les nomme *principes* ou *éléments*.

2. On connaît aujourd'hui 61 corps simples; quelques-uns forment les parties constituantes de presque toute la matière, les autres ne se présentent que çà et là.

**3.** La connaissance de ces éléments et de leurs combinaisons entre eux, celle des forces sous l'influence desquelles ces combinaisons s'opèrent, l'étude des lois auxquelles elles obéissent, constituent cette branche des sciences naturelles qu'on nomme *Chimie*.

4. On appelle corps ou matière tout ce qui existe dans l'espace, pos-

sède une certaine forme et se trouve sous la dépendance de forces; sous celle de la pesanteur, par exemple, ce qui par conséquent est pondérable.

5. Les corps peuvent affecter trois états; ils sont solides, liquides ou gazeux. (Etats d'agrégation des corps.)

6. L'état de solidité ou de fluidité d'un corps dépend d'une force qui s'exerce puissamment entre ses plus petites parties égales entre elles et les unit les unes aux autres. Cette force se nomme *cohésion*, son intensité se mesure par la résistance qu'oppose le corps à la séparation de ses parties. La cohésion est à son maximum dans les corps solides, elle est bien moindre dans les liquides et devient nulle chez les gaz.

**7.** La chaleur modifie l'intensité de la force cohésive; elle peut même la détruire tout à fait. Sous l'influence de cet agent les corps se dilatent en même temps que leurs parties s'éloignent les unes des autres; par le refroidissement elles se rapprochent. La chaleur peut liquéfier la plupart des solides et gazéifier les solides et les liquides.

**9.** Chaque corps se liquéfie à une température constante, la chaleur devenant alors latente, c'est-à-dire, cessant d'être appréciable au thermomètre. On nomme ce degré constant de température, *point de fusion*. Quand, sous l'influence de la chaleur, un corps liquide passe à l'état gazeux en occupant un espace plus considérable duquel il expulse l'air et les autres corps, cela a toujours lieu à la même température, lorsque la pression qu'exercent les corps à la surface du liquide est la même, parce que lors de ce changement d'état la chaleur passe également à l'état latent. La température à laquelle s'effectue ce phénomène s'appelle *point d'ébullition*.

9. Beaucoup de corps sont susceptibles de prendre les trois états d'agrégation; d'autres ne peuvent se présenter que sous les formes solide et liquide, ils sont alors fusibles et non volatils; quelques-uns seulement sont infusibles et résistent aux plus fortes chaleurs que nous puissions produire. Certains corps par l'action du calorique passent immédiatement de l'état solide à l'état gazeux, parce que leur point de fusion est

supérieur à leur point de volatilisation. Beaucoup de corps composés solides ne peuvent pas être fondus ou volatilisés sans se décomposer.

10. La plupart des corps gazeux à la température et sous la pression ordinaires passent à l'état liquide sous l'influence d'une pression plus forte et d'un refroidissement considérable; l'action d'un froid excessif peut faire passer à l'état solide la plupart de ces gaz liquéfiés.

11. On divise les gaz en gaz *permanents*, coërcibles et instables. Les gaz *permanents* sont ceux qui n'abandonnent leur forme sous aucune pression et à aucune température. A cette classe appartiennent les trois corps simples gazeux, oxygène, hydrogène et nitrogène. Les gaz coërcibles sont ceux qui, gazeux sous la pression ordinaire, se liquéfient sous de plus fortes pressions; le quatrième corps simple gazeux, le chlore, appartient à cette classe. Les gaz instables ou vapeurs sont ceux qui ne conservent l'état gazeux qu'à des températures supérieures à celle de l'air atmosphérique.

12. Beaucoup de solides et de gaz possèdent la propriété, lorsqu'ils se trouvent en contact avec certains liquides, de se mélanger uniformément avec eux en devenant liquides eux-mêmes, sans pour cela former des combinaisons véritables, et sans que leurs propriétés chimiques aient changé. Ce phénomène se nomme *dissolution*; le degré de solubilité d'un corps soluble varie ordinairement avec la température du dissolvant.

13. D'après les propriétés physiques et chimiques de la matière, on ne la considère pas comme divisible à l'infini; mais on admet que la masse de chaque corps est composée de très-petites parties, inappréciables pour nos sens, indivisibles, et de grosseur, de forme et de poids invariables; on donne à ces particules le nom d'atomes. D'après cette théorie les corps simples ou éléments sont des agrégats d'atomes simples; les corps composés, des agrégats d'atomes composés, eux-mêmes indivisibles mécaniquement.

14. Lorsque deux ou plusieurs corps sont en contact, et qu'il se forme un troisième composé nouveau dont les propriétés diffèrent de celles des éléments qui le constituent, on dit qu'il y a combinaison chimique.

**15.** On admet que dans ce cas un atome d'un corps s'unit à un ou plusieurs atomes de l'autre, et qu'il en résulte un atome composé, une combinaison chimique.

**16.** La cause, qui produit la combinaison chimique de corps différents les uns des autres, est considérée comme une des forces répandues dans toute la nature; on la nomme *force d'attraction* ou *affinité*. Cette force ne se manifeste qu'entre des atomes de nature différente et seulement par contact immédiat.

17. L'intensité de l'affinité varie pour chaque corps; quelques-uns s'unissent par un simple contact et à la température ordinaire; d'autres instantanément sous l'influence d'une température élevée; d'autres seulement lorsqu'on les met en présence au moment où ils se séparent de combinaisons dans lesquelles ils étaient engagés. En tous cas la chaleur, quoique souvent peu considérable, est nécessaire pour l'accomplissement des combinaisons chimiques.

18. Chaque combinaison chimique est accompagnée de dégagement de chaleur. S'il en résulte en même temps de la lumière, l'action qui a donné lieu à ce phénomène s'appelle *combustion*; ce phénomène, si l'on en excepte l'étincelle électrique, est toujours le résultat d'une combinaison chimique.

19. Dans une combinaison chimique les atomes composés se comportent à l'égard des forces mécaniques comme les atomes simples; ils ne sont divisibles par aucune force mécanique. Cependant ils sont décomposables en atomes simples : c'est-à-dire, décomposables en leurs parties constituantes par l'affinité chimique, par la chaleur, ou par un courant électrique. Suivant leur degré différent d'affinité, les corps composés peuvent être décomposés par un troisième corps; ce qui arrive parce qu'un de leurs éléments se combine avec ce troisième corps et met en liberté l'autre élément. Deux corps composés peuvent aussi se décomposer mutuellement, en échangeant leurs éléments, de telle sorte qu'il en résulte deux combinaisons nouvelles et qu'aucun élément n'est mis en liberté.



20. Quelques combinaisons peuvent être détruites par le simple contact de certains corps, sans que ces derniers entrent pour cela en combinaison; il peut arriver au contraire que la combinaison de certains éléments soit facilitée par le simple contact de quelques corps sans que ceux-ci subissent eux-mêmes d'altération. On nomme ces phénomènes actions catalytiques.

21. La plupart des corps homogènes, qu'ils soient simples ou composés, prennent, lorsqu'ils passent des états liquide ou gazeux à l'état solide, sous l'influence de lois de symétrie constantes, des formes produites par un groupement rectiligne d'atomes. Un corps formé, suivant ces lois, régulier et terminé par des surfaces planes se coupant sous des angles déterminés, s'appelle *cristal*.

22. Si un corps n'a pas pris en changeant d'état cette forme régulière suivant des directions constantes, on dit qu'il est *amorphe*. Certains corps s'obtiennent avec la forme cristalline et à l'état amorphe.

23. Toutes les formes cristallines se groupent en systèmes, de telle sorte que les formes de chaque système sont reliées entre elles par des lois simples. En général, chaque corps cristallisable ne prend, dans toutes les circonstances, que des formes appartenant à un seul système. Certains corps cependant cristallisent dans des conditions diverses suivant deux systèmes tout à fait distincts, leurs atomes pouvant se grouper régulièrement de deux manières différentes; on appelle ces corps corps dimorphes.

24. Un corps composé, c'est-à-dire, une combinaison chimique douée de propriétés bien définies, renferme les corps simples qui le constituent en proportions pondérales relativement invariables. Lorsque l'eau se forme, ses deux éléments s'unissent toujours dans la proportion de 100 p. en poids d'oxygène pour 12,5 p. d'hydrogène, ou pour 100 p. d'eau dans le rapport de 88,9 : 11,1. L'excès de chacun des éléments qui se trouvent en présence, lors de la formation de l'eau, n'entre pas en combinaison.

**25.** Le plus souvent il arrive que deux corps peuvent s'unir en plus d'une proportion dans des circonstances différentes, et former ainsi des combinaisons douées de propriétés différentes.

Si l'on prend l'un des éléments comme quantité invariable et qu'on lui compare les quantités de l'autre élément, on trouve qu'ils sont respectivement dans un rapport numérique simple. Le plomb, par exemple, forme avec l'oxygène trois oxydes, un jaune, un brun clair et un brun foncé, oxydes dans lesquels les quantités d'oxygène sont à la même quantité de métal comme 2 : 3 : 4. Ces trois degrés d'oxydation présentent la composition suivante :

			Plomb	•			Oxygène.
L'oxyde plombique jaune contient pour	•	•	100	•	•	•	7,724
Le sesquioxyde brun clair contient pour		•	100	•		•	11,586
L'hyperoxyde brun foncé contient pour	•	•	100	•	•	•	15,448

Le mercure s'unit au soufre en deux proportions dans lesquelles, pour la même quantité de métal, le poids du soufre est à celui du métal comme 1 : 2.

			Métal.			S	oufre.	•
Le sulfure mercureux noir contient pour .	•	•	100	•	•	•	8	
Le sulfure mercurique rouge contient pour	•	•	100	•		•	16	

Le manganèse forme avec l'oxygène 5 combinaisons différentes dans lesquelles les proportions d'oxygène sont au métal comme 2:3:4:6:7.

	Manganèse.					Oxygène.		
L'oxyde manganeux contient pour	•	•	100	•	•	•	28,98	
L'oxyde manganique contient pour	•	•	100	•	•	•	43,48	
L'hyperoxyde manganique contient pour	•	•	100	•		•	57,97	
L'acide manganique contient pour	•	•	100	•	•	•	86,95	
L'acide hypermanganique contient pour	•	•	100	•	•	•	101,45	

Tous les corps obéissent aux mêmes lois régulières de combinaison.

26. Les poids de différents corps qui peuvent s'unir à un seul et même poids d'un autre corps, se trouvent à l'égard les uns des autres dans le même rapport que celui suivant lequel se combinent deux d'entre eux. Si l'on prend un des corps simples pour unité, et qu'on détermine le poids des autres corps simples qui se combinent avec un seul et même poids de cet élément type, les nombres trouvés indiquent en même temps les quantités dans lesquelles tous ces corps se combinent entre eux.

Si l'on cherche, par exemple, quelle quantité des corps ci-dessous indiqués se combine avec un seul et même poids d'oxygène, soit 100 p. de ce gaz, on obtient les rapports suivants :

100 d	ľo	xy	gèn	le s	se	coi	nbi	ine	nt	av	ec	•	•	•	•	12,5 p. d'hydrogène.
100.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	200,0 p. de soufre.
100.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	75,0 p. de carbone.
100.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	443,7 p. de chlore.
100.	•	•		•	•	•	•	•	•		•	•		•	•	1295,0 p. de plomb.
100.	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	.•	•	•	350,0 p. de fer.

Ces derniers nombres n'indiquent pas seulement les proportions selon lesquelles ces corps se combinent avec 100 p. d'oxygène, mais encore les rapports dans lesquels ils s'unissent entre eux.

Ainsi :	
2,5 parties d'hydrogène se combinent avec 200,0 p. de soufre	•
2,5	ie.
2,5	•
De même :	
00 p. de soufre s'unissent à 1295,0 de plomb	•
00	
3,7 p. de chlore s'unissent à 200,0 de soufre	•
3,7	•
3,7	
3,7	e.

Donc, si l'on connaît les quantités avec lesquelles un poids déterminé d'un corps peut s'unir aux autres, on peut, en prenant le poids de ce corps comme unité, déterminer les nombres qui exprimeront les quantités relatives suivant lesquelles les autres corps simples se combinent entre eux. Dans ce tableau, nous avons pris indifféremment pour unité l'oxygène ou l'hydrogène, en supposant le premier égal à 100 et le second égal à 1. Cette quantité *relative déterminée*, suivant laquelle un corps simple forme de préférence des combinaisons, se nomme *poids de combinaison* ou équivalent. Le tableau suivant représente, d'après les analyses les plus exactes, les poids équivalents moyens des corps simples.

	NOTATIONS.	0=100.	₩=1.		NOTATIONS.	0=100.	₩=1.
Oxygène Soufre Sélénium Tellure Nitrogène Phosphore Arsenic Antimoine Chlore Brome Fluor Carbone	OSSe Te N P As Sb Gl Br I F C	100 200 491,2 806,5 175 387,5 937,5 1508,66 443,75 978,8 1588,75 240 75	35,5 78,3 1 <b>27,1</b> 19,2 6	Didyme Cérium Manganèse Chrome Urane Fer Nickel Cobalt Zinc Cadmium . Etain Titane Bismuth	D Ce Mn Cr U Fe Ni Co Zn Cd Sn Ti Bi	314,8 2660	48 47,3 26,7 60 29,6 29,5 32,5 55,7 58,8 25,2 212,8
Bore Silicium Silicium Potassium Sodium Lithium Baryum Strontium Strontium Calcium Magnesium Magnesium Magnesium Magnesium Beryllium Terbium Zirconium Norium	B Si K Na L Ba Sr Ca Mg Al Be Y T E Z No Th	136,25 266,25 490 287,5 86,89 856,25 548 250 150 171,25 87,5 420 743,9	10,9 21,3 39,2 23 6,95 68,5 43,8 20 12 13,7 7 33,6 59,5	Cuivre Plomb Mercure Palladium Ruthenium Rhodium Platine Iridium Or Osmium Tungstène Vanadium Tantale Niobium Hydrogène	Cu Pb Hg Pd Ru Pt Ir Au Os Tu Mo V Ta Nb H	396,6 1295 1250 1350 665 646,8 653 1232,5 1233,7 2455 1244,2 1150 575 856 860,26 12,5	31,7 103,6 100 108 53,2 51,7 52,2 98,6 98,7 196,4 99,5 92 46 68,5 68,8 1
Lanthane	La	588	47			·	

Poids équivalents des corps simples (\*).

(\*) Les corps sont rangés ici à peu près d'après l'analogie de leurs propriétés chimiques.

Digitized by Google

Beaucoup de chimistes prennent l'hydrogène pour unité, d'une part parce qu'ils pensent que les équivalents de tous les corps simples sont des multiples de l'hydrogène, comme cela a lieu en effet dans bien des cas, et de l'autre parce que les équivalents rapportés à ce corps sont plus petits et plus simples.

Pour convertir les équivalents qui ont pour base l'oxygène = 100 en équivalents ou l'hydrogène est pris pour unité, on divise les nombres à transformer par 12,5, ou bien on les multiplie par 8 et l'on divise le produit par 100. La conversion contraire se fait en multipliant les équivalents donnés par 12,5.

27. Lorsque deux corps simples se combinent l'un avec l'autre en plusieurs proportions, ces combinaisons s'effectuent suivant des nombres simples qui sont des multiples de l'équivalent de ces corps. Ainsi trois des acides formés par le soufre ont pour composition :

	Oxygène.		Soufre.	(Comp. Cent.)			
Acide sulfureux	200	+	200	50,0	:	50 <b>,</b> 0	
Acide hypo-sulfurique.	500	+	400	55,5	:	44,5	
Acide sulfurique	300	+	200	60,0	:	40,0	

L'acide sulfureux renferme donc, pour 1 équiv. de soufre, 2 équiv. d'oxygène; l'acide hypo-sulfurique, pour 2 équiv. de soufre, 5 équiv. d'oxygène; l'acide sulfurique, pour 1 équiv. de soufre, 3 équiv. d'oxygène.

Dans les deux degrés d'oxydation du carbone, l'oxyde et l'acide carbonique, les quantités d'oxygène sont à la même quantité de carbone comme 1 : 2, c'est-à-dire, comme 100 : 200 pour 75 p. de carbone. L'oxyde carbonique renferme donc pour 1 équiv. de carbone, 1 équiv. d'oxygène, et l'acide carbonique 2 équiv. du même gaz.

Le soufre et le carbone ne forment qu'une combinaison connue; elle renferme sur 100 p., 15,78 de carbone et 84,32 de soufre, c'est-à-dire, pour 75 de carbone,  $2 \times 200 = 400$  de soufre. Le sulfide carbonique est donc constitué par 1 équiv. de carbone et 2 équiv. de soufre.

100 p. d'ammoniaque contiennent 82,4 de nitrogène et 17,6 d'hydrogène. Ces nombres sont entre eux comme l'équivalent simple du nitrogène = 175 est à l'équivalent triple de l'hydrogène =  $3 \times 12,5 = 37,5$ . L'ammoniaque se compose donc de 1 équiv. de nitrogène et de 3 équiv. d'hydrogène.

28. On trouve l'équivalent d'un corps simple en analysant quelqu'une de ses combinaisons, par exemple un de ses composés oxygénés le plus stable et le moins riche en oxygène, et en déterminant la quantité de ce corps qui s'unit à 100 p. d'oxygène.

Le nombre trouvé est l'équivalent cherché, comme le montrent les exemples suivants :

Equivalent de l'hydrogène. — 100 p. d'eau contiennent 88,87 p. d'oxygène et 11,13 p. d'hydrogène, d'où l'on tire la proportion :

$$88,87:11,13 = 100:x$$

ďoù x == 12,5.

Equivalent du soufre. — 100 p. de sulfide hydrique renferment 5,81 d'hydrogène et 94,19 de soufre, d'où

5,81:94,19 == 12,5 (équiv. de l'hydrog.) : x

d'où x = 200.

Equivalent du sodium. — 100 p. d'oxyde sodique renferment 74,19 de sodium et 25,81 d'oxygène, d'où

.25,81:74,19 = 100:x

d'où x = 287,5.

Equivalent du chlore. — 100 parties de chlorure sodique donnent, par double décomposition, avec le sulfate argentique :

245,36 de chlorure argentique (et du sulfate sodique).

245,36 de chlorure argentique contiennent { 184,67 argent 60,69 chlore

Donc 100 p. de chlorure sodique renferment :

Donc 39,31 : 60,69 = 287,5 (équiv. du sodium) : x; d'où x = 443,75.

On peut aussi déduire l'équivalent du chlore du poids spécifique et de la composition en volume du chloride hydrique gazeux.

1 vol. de chloride hydrique gazeux se compose de  $\frac{1}{2}$  vol. de chlore et de  $\frac{1}{2}$  vol. d'hydrogène.

De plus on sait que le poids spécifique :

De 1/2 vol. de chlore = 1,2107 Celui de 1/2 vol. d'hydrogène = 0,0347

Aussi celui de 1 vol. de chloride hydrique gazeux = 1,2454

Le gaz contient donc, sur 100 parties en poids :

97,28 p. de chlore 2,72 p. d'hydrogène.

d'où 2,72 : 97,28 = 12,5 : x d'où x = 443,75.

Les poids spécifiques des deux gaz sont donc entre eux comme leurs équivalents.

*Equivalent de l'argent.* — L'analyse que nous venons de faire du chlorure argentique donne en même temps l'équivalent de l'argent :

60,69 chlore : 184,67 argent = 443,75 chlore : x; d'où x = 1350.

**29.** On obtient l'équivalent d'un corps composé en additionnant les équivalents des corps simples qui le constituent. Ainsi, l'équivalent de l'eau est 100 + 12,5 = 112,5; celui du sulfide hydrique = 212,5; celui de l'ammoniaque = 212,5; celui de l'acide sulfurique = 500.

L'équivalent d'un acide peut aussi être déterminé à l'aide de la composition de l'un de ses sels neutres; celui, par exemple, de l'acide sulfurique par la composition du sulfate sodique. 100 p. de ce sel contiennent 56,34 d'acide sulfurique et 43,66 d'oxyde sodique.

43,66:56,34 = 387,5:x; d'où x = 500,0.

**30.** Lorsqu'un corps *composé* s'unit à un autre corps composé, cette combinaison s'effectue, tantôt suivant les rapports de leurs équivalents simples, tantôt dans des proportions multiples de ces derniers.

Le sulfate cuivrique cristallisé contient, sur 100 p.

	100,00	de		100,00
Oxygène	57,73	l'état	Eau	36,1
Hydrogène	4,01 \	à	Acide sulfurique	32,1
Soufre	12,83	Combinés	Ox. cuivrique	31,8
Cuivre	25,43 \	Quert's la	1	

27

Digitized by Google

La quantité d'oxygène que contient l'acide sulfurique est trois fois plus considérable que celle que renferme l'oxyde cuivrique, celle que contient l'eau, l'est 5 fois plus; d'où il suit que le sel est composé de :

	équiv. d'oxyde cuivrique	. 106 6	1 équiv. de cuivre	396,6
1	equiv: a oxyde curvinque	490,0	1 équiv. d'oxygène	100,0
	équiv. d'acide sulfurique	B00 0	1 équiv. de soufre	200,0
1		000,0 {	3 équiv. d'oxygène	300,0
<b>N</b> 2		REG R	5 équiv. d'hydrogène	62,5
5 équ	équiv. d'eau	562,5	5 équiv. d'hydrogène 5 équiv. d'oxygène	500,0
1	équiv. de vitriol	1559,1	_	1559,1

**31.** Les lois des proportions ou équivalents chimiques sont l'expression de faits purement expérimentaux; elles sont indépendantes de toute théorie, basées sur de nombreuses recherches et sur les analyses les plus rigoureuses.

Les recherches entreprises, sur la cause de ces rapports remarquables, ont amené les chimistes à penser qu'ils doivent en trouver l'explication dans la théorie de la constitution de la matière ou *théorie atomistique*, comme on la nomme (v. page 19), et que de leur côté ces rapports servent à confirmer cette théorie.

Car, tout en admettant forcément que les atomes de différents corps ont un poids inégal, il n'en est pas moins évident, d'après les considérations exposées plus haut, que les poids *relatifs*, suivant lesquels s'effectuent les combinaisons des corps, c'est-à-dire, leurs poids équivalents, expriment aussi les poids relatifs de leurs atomes. De là le nom de poids atomique au lieu d'équivalent.

La raison pour laquelle les corps se combinent fréquemment suivant les multiples de leurs équivalents, se trouve dans ce que les atomes de deux corps ne se combinent pas seulement un à un, mais à plusieurs.

Il arrive le plus souvent que, dans le second degré d'oxydation, la quantité d'un élément se trouve augmentée d'un 4/2 équivalent, comme cela a lieu pour l'oxyde ferrique, par exemple, qui, pour la même quantité de fer contient  $1 \frac{4}{2}$  fois autant d'oxygène que l'oxyde ferreux, ce dernier se composant d'un équivalent de chacun de ses éléments.

Comme la division d'atomes serait une contradiction à l'indivisibilité

que nous leur avons reconnue, le rapport  $1: 1\frac{4}{2}$ , qu'on trouve dans certains cas, se représente par 2: 3.

**32.** La plupart des corps composés sont, comme les corps simples, doués d'affinité les uns pour les autres ; c'est-à-dire que les atomes composés d'une certaine espèce peuvent s'unir à des atomes composés d'une autre espèce.

Il faut distinguer ici des atomes composés de 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> ordre. L'eau, l'oxyde cuivrique, l'acide sulfurique, par exemple, sont des atomes composés du 1<sup>er</sup> ordre.

Le sulfate cuivrique est un composé du 2° ordre.

Le sulfate cuivrique cristallisé contenant 5 équivalents d'eau appartient au 3° ordre.

Un sel double, constitué par le sulfate cuivrique et le sulfate sodique combinés en un seul tout à de l'eau, est un atome composé du 4° ordre.

En général, ce dernier cas est la limite où cesse la tendance de combinaison, et un atome composé aussi complexe que celui-là n'entre plus guère en de nouvelles combinaisons.

**33.** Lorsque les corps gazeux s'unissent entre eux, le phénomène a toujours lieu suivant des rapports d'espace ou de volumes simples. Cette loi est vraie pour les gaz composés comme pour les gaz simples; et non seulement pour les gaz permanents, mais aussi pour les gaz instables qui n'existent qu'à une haute température.

Le volume résultant de la combinaison est ou égal à la somme des gaz qui ont servi à l'obtenir, ou moindre dans un rapport simple.

1 vol. de chloride hydrique gazeux renferme  $\frac{4}{2}$  vol. de chlore et  $\frac{4}{2}$  vol. d'hydrogène, sans condensation.

La vapeur d'eau se compose de 1 vol. d'hydrogène et  $\frac{1}{2}$  vol. d'oxygène, condensés en un volume.

L'ammoniaque gazeuse est formée de 1  $\frac{1}{2}$  vol. d'hydrogène et  $\frac{1}{2}$  vol. de nitrogène, condensés en un volume.

Les poids spécifiques des gaz combinés indiquent en même temps les quantités pondérales relatives dans lesquelles les gaz se combinent.

*Exemple*: Comme le poids spécifique de l'hydrogène est 0,0692, celui de l'oxygène 1,1056, et que les deux gaz se combinent dans le

rapport de 2 : 1 en volume, les poids, suivant lesquels ils se combinent, seront entre eux dans le rapport de  $2 \times 0,0692 = 0,1384$  d'hydrogène à 1,1056 d'oxygène, pour former 1,2440 d'eau. Voyez plus haut l'exemple du chloride hydrique gazeux, p. 27.

Si l'on représente par 400 le poids spécifique de l'oxygène (ou si l'on divise par 4,4056, p. s. de l'oxygène, le poids spécifique centuplé des gaz rapportés à celui de l'air comme unité), on trouve que les poids spécifiques de certains corps sont les mêmes que leurs poids équivalents, ou qu'ils sont avec ces derniers dans des rapports simples.

Si l'on divise, par exemple, par le poids spécifique de l'oxygène, 1,1056, les poids spécifiques des trois autres éléments gazeux permanents, hydrogène, nitrogène, chlore, et qu'on multiplie le quotient par 100, les nombres trouvés expriment la moitié des nombres équivalents de chacun de ces corps simples.

Si l'on admet actuellement que tous les gaz renferment, pour le même volume, un même nombre d'atomes, la notion de volume et d'atome se confond et exprime à la fois le rapport du volume, suivant lequel deux corps gazeux se combinent, et celui des nombres atomiques.

D'après cela, l'eau, par exemple, qui se compose d'éléments unis dans le rapport de 1 à 2 en volume, devrait renfermer 1 atome d'oxygène unis à 2 atomes d'hydrogène. Alors il faut établir une distinction entre équivalent et atome, et admettre que les équivalents de plusieurs corps correspondent à des volumes doubles ou à deux fois le poids d'un atome simple.

**34.** Certains corps simples peuvent former des combinaisons correspondantes dans des rapports de poids différents, sans que la forme cristalline du composé varie. On appelle ces corps corps isomorphes.

Comme il faut admettre que chez les corps isomorphes les atomes sont de même forme et de même grandeur, de telle sorte que, sous le même espace, ces corps renferment un même nombre d'atomes, les poids spécifiques de ces corps doivent être entre eux dans le même rapport que leurs poids atomiques. Si donc on divise le poids atomique d'un de ces corps par son poids spécifique, on obtient un quotient qui est le même pour tous les corps isomorphes, et qu'on appelle volume atomique relatif.

**35.** Il y a des combinaisons qui se composent des mêmes éléments unis en mêmes proportions, et qui possèdent cependant des propriétés physiques et chimiques différentes. On nomme ces corps corps isomères.

Plusieurs causes fondamentales peuvent expliquer l'isomérie :

1° L'allotropie, c'est-à-dire, le caractère que présentent certains corps simples de pouvoir affecter des propriétés physiques différentes, et d'être soumis à des rapports d'affinité tout autres.

2º Un mode de groupement inégal des atomes dans les deux corps.

3° Un poids atomique absolu différent, avec une composition atomique relativement identique.

Ces deux derniers cas se présentent très-souvent dans les combinaisons organiques, et seront examinés de plus près dans la chimie organique.

**36.** La capacité calorifique des corps simples solides est telle que leur chaleur spécifique est en rapport inverse de leur poids équivalent.

Si l'on multiplie les poids équivalents par les chaleurs spécifiques, on obtient le même nombre pour tous les corps, à part quelques exceptions qui ne sont pas encore bien étudiées.

**37.** Toute combinaison, conductrice de l'électricité, soumise à un courant électrique est décomposée, si ce courant a une force et une durée suffisantes. Les quantités des éléments qui se séparent dans un même temps sous l'influence de cet agent sont proportionnelles à leurs équivalents.

**38.** On a désigné chacun des 61 corps simples par un signe qui représente en même temps son poids équivalent. A cet effet, on a choisi (v. tableau, p. 24) les lettres initiales des noms latins.

Les équivalents, qu'il faut considérer comme correspondant à deux atomes, sont désignés par une lettre barrée transversalement.

On peut, à l'aide de ces notations, indiquer d'une manière simple, par des formules, la composition quantitative des combinaisons, comme le prouvent les exemples suivants :

HO signifie 1 éq. d'eau = 112,5; 2 HO, 3 HO deux, trois équiv. d'eau.

CuO = 1 éq. d'oxyde cuivrique.

 $SO^3 = 1$  éq. d'acide sulfurique.

 $3SO^3 = 3$  éq. d'acide sulfurique.

CuO. SO<sup>3</sup> = 1 éq. de sulfate cuivrique.

CuO. SO<sup>3</sup> + 5 HO = 1 éq. de sulfate cuivrique, avec eau de cristallisation.

4 (CuO. SO<sup>3</sup> + 5 HO) = 4 éq. du même sel.

KO.  $SO^3 + Al^3 O^5$ .  $3SO^5 + 24 HO = 1$  éq. d'alun ou sulfate aluminico-potassique.

Comme l'oxygène forme beaucoup de combinaisons, son équivalent sera désigné souvent, non pas par O (Oxygénium); mais, pour simplifier et abréger les formules, par un point placé au-dessus de la notation chimique du corps auquel il est uni.

D'après cela, les formules précédentes pourront être représentées ainsi :

<b>İ</b> — Ċu — Š	4 Ċu Š + 5 Ħ		
Ċu Ï.	Ķ Š 🕂 Ä Š <sup>3</sup> 🕂 24 H		
Ċu Ÿ + 5 Ħ	,		

**39.** D'après leurs propriétés générales, on peut diviser les 64 corps simples en deux classes, métaux et métalloïdes.

Les 16 corps suivants seront considérés comme métalloïdes :

1. Oxygène.	9. Antimoine.
2. Hydrogène.	10. Chlore.
3. Nitrogène.	11. Brome.
4. Soufre.	12. Iode.
5. Sélénium.	13. Fluor.
6. Tellure.	14. Carbone.
7. Phosphore.	15. Bore.
8. Arsenic.	16. Silicium.



# MÉTALLOÏDES.

# 1. OXYGÈNE.

**Biat maturel.** — C'est de tous les corps simples le plus abondamment répandu dans la nature. Il entre pour un tiers au moins dans le poids de notre planète; les roches sont formées de composés orygénés. Sur 100 parties en poids, l'eau en renferme 89 d'oxygène et l'air 23; de plus, ce gaz est un élément essentiel de presque tous les tissus animaux et végétaux.

**Propriétés.** — Gaz incolore, inodore, insipide, d'une densité de 4,4056. Les corps enflammés y brûlent en moins de temps que dans l'air atmosphérique et en dégageant plus de lumière et de chaleur : c'est là un de ses caractères distinctifs. Un fragment de bois, présentant quelques points en ignition, plongé dans l'oxygène s'enflamme spontanément. Le charbon et le fer rougis placés dans ce gaz y brûlent en produisant une lumière éclatante. Il en est de même du soufre et du phosphore.

**Préparation.** — On l'extrait de préférence à l'aide de la chaleur de ses combinaisons avec certains métaux (oxydes métalliques) qui, sous l'influence de cet agent, abandonnent tout ou partie de leur oxygène; par ex. de l'oxyde mercurique, de l'hyperoxyde manganique.

**Combinaisons.** — L'oxygène peut se combiner avec tous les autres corps simples (\*). Lorsqu'un corps brûle dans l'oxygène il augmente de poids en s'unissant à ce gaz qui disparaît. Cette combinaison est la cause du phénomène qu'on nomme *combustion* ou *feu*, c'est-à-dire, la cause d'un développement de chaleur et de lumière (Cf. page 20, § 18).

. (\*) Le fluor est le seul corps simple dont on ne connaisse pas encore de combinaison oxygénée.

# OXYGÈNE.

Lorsqu'un corps brûle dans l'air il se combine également avec l'oxygène que ce gaz renferme et qui disparaît. Le phénomène de combustion est bien plus faible dans l'air atmosphérique que dans l'oxygène, parce que, dans l'air, l'oxygène se trouve mêlé à un grand excès d'un autre gaz, le nitrogène.

Pour pouvoir se combiner à l'oxygène, la plupart des corps doivent être portés dans ce gaz à un certain degré de chaleur (v. page 20, § 17).

Un corps combiné à l'oxygène s'appelle oxyde ou corps oxydé. Par exemple, les corps noirs qui résultent de la combustion du fer dans l'oxygène, et les paillettes qui se produisent lorsqu'on chauffe au rouge le même métal dans l'air (battitures), sont du fer oxydé.

Si, par la chaleur, on transforme 100 parties de fer en battitures, on trouve que ces dernières équivalent à 138 parties en poids, ce qui prouve que 38 parties d'oxygène se sont unies au fer.

Beaucoup de corps peuvent se combiner en plusieurs proportions à l'oxygène.

*Exemple* : Le mercure forme deux combinaisons avec ce gaz : dans certaines circonstances, 400 parties en poids de mercure s'unissent à 4 parties d'oxygène, d'où il résulte un corps noir pulvérulent; mais 100 parties de mercure peuvent aussi se combiner avec un poids d'oxygène double du premier, c'est-à-dire, avec 8 parties, ce qui donne lieu à la formation de l'oxyde mercurique rouge. De 108 parties d'oxyde mercurique rouge, on retire, à l'aide de la chaleur qui détruit l'affinité du métal pour l'oxygène, 100 parties de mercure métallique, et un volume d'oxygène équivalent à 8 parties en poids de ce gaz. On ne peut pas produire de combinaisons du mercure avec l'oxygène dans d'autres proportions que celles-là.

On nomme degrés d'oxydation ces différents rapports de combinaison d'un métal avec l'oxygène. Dans tous les degrés d'oxydation d'un seul et même corps, les quantités d'oxygène sont entre elles dans un rapport numérique simple et constant.

D'après leurs propriétés, on divise les corps oxydés en trois classes : en oxydes basiques ou bases, en oxydes acides, et en hyperoxydes.

Quand un corps simple ne produit avec l'oxygène qu'une seule combinaison, on forme le nom du nouveau corps en ajoutant au nom dù

# OXYGÈNE.

radical la désinence *ique*; par exemple : acide bromique, oxyde calcique. Quand il produit plusieurs combinaisons, on applique la désinence *ique* au composé le plus riche en oxygène, et la désinence *eux* à celui qui en contient le moins; par exemple : acide sulfurique, acide sulfureux; oxyde manganique, oxyde manganeux.

On appelle liypoxydes ou sous-oxydes avec la désinence *eux* les composés qui contiennent moins d'un équivalent d'oxygène pour un équivalent du corps oxydé; par exemple : *Hypoxyde cuivreux*; ou bien aussi ceux qui sont moins oxydés que le composé auquel on appliquait d'abord la désinence *eux*; par exemple : acide hyposulfureux. Les hyperoxydes, peroxydes ou suroxydes ont la désinence *ique*; ce sont des composés plus riches en oxygène que ceux auxquels on appliquait d'abord la désinence *ique*; par exemple : acide hyperchlorique, hyperoxyde manganique.

Les acides et les bases sont caractérisés par la propriété qu'ils possèdent de pouvoir s'unir ensemble en proportions définies pour former des corps nommés sels. Par exemple, l'oxyde le plus oxygéné du soufre est un acide, l'acide sulfurique; l'oxyde le moins oxydé du fer est une base, l'oxyde ferreux. Si l'on met l'acide sulfurique en contact avec l'oxyde ferreux, ces corps se combinent et forment un sel.

Quelquefois le même corps oxydé joue, relativement à d'autres corps, tantôt le rôle de base et tantôt celui d'acide; l'eau, par exemple, est dans ce cas.

Lorsqu'un acide s'unit à une base, on forme le nom du sel qui résulte de la combinaison en ajoutant l'adjectif de l'acide à celui de la base, et changeant la désinence *ique* de l'acide en *ate*, et la désinence, *eux* en *ite*, tandis que celle de la base reste invariable. Par exemple sulfate ferreux, sulfate ferrique, pour les combinaisons de l'acide sulfurique avec les oxydes ferreux et ferrique; sulfite calcique, pour la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxyde calcique.

Les métalloïdes forment de préférence des acides, et les métaux constituent plutôt des bases.

Les hyperoxydes métalliques ne sont, en général, ni des bases, ni des acides. Mis en contact avec ces derniers, ou exposés à une haute température, ils abandonnent de l'oxygène en se transformant en oxydes basiques; par exemple, l'hyperoxyde manganique.

## HYDROGÈNE.

L'hyperoxyde manganique contient 58 p. en poids d'oxygène sur 100 p. de métal.

Si on le chauffe avec de l'acide sulfurique, il perd la moitié de son oxygène qui se dégage et se transforme en oxyde manganeux, qui ne renferme plus que 29 p. d'oxygène sur 100 p. de métal et reste combiné à l'acide sulfurique.

Si l'on calcine fortement l'hyperoxyde manganique, il perd  $\frac{1}{2}$  environ de son oxygène et se transforme en oxyde manganoso-manganique. 1,500 gr. d'hyperoxyde manganique donnent environ 127 litres ou 183 gr. d'oxygène.

La présence de l'oxygène dans l'air atmosphérique est nécessaire à la respiration des animaux et à l'existence de tous les êtres vivants. C'est de là que lui vient son nom ancien d'air vital.

L'oxygène a été découvert en 1774, à peu près en même temps par Priestley et par Scheele.

# 2. HYDROGÈNE.

**Etat naturel.** — Seulement en combinaison, principalement dans l'eau qui en renferme 11 pour 0/0 de son poids. Il est en outre un des principes essentiels de toutes les matières animales et végétales.

**Propriétés.** — Gaz incolore, inodore, insipide. Le plus léger de tous les corps; il est 14 fois  $\frac{1}{2}$  plus léger que l'air; son poids spécifique est 0,0692. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme peu éclairante, mais en dégageant beaucoup de chaleur.

**Préparation.** — Le procédé le plus simple est la décomposition de l'eau :

a) Par un courant électrique qui gazéfie les deux éléments qui constituent ce liquide.

b) En faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge qui s'oxyde, tandis que l'hydrogène est mis en liberté.

c) En versant sur du zinc ou du fer un mélange d'eau et d'acide sulfurique; les métaux se dissolvent, forment avec l'oxygène de l'eau des oxydes basiques qui entrent en combinaison avec l'acide pour constituer des sels solubles, et l'hydrogène ainsi mis en liberté se dégage.

Combinaisons. — L'hydrogène n'entre pas aussi facilement en

# HYDROGÈNE.

combinaison que l'oxygène. Aux composés les plus remarquables auxquels il donne lieu, appartient l'eau.

#### BAU.

L'eau se compose d'oxygène et d'hydrogène; la combustion de l'hydrogène repose sur ce que ce gaz s'unit à l'oxygène de l'air pour former de l'eau. 2 volumes d'hydrogène s'unissent exactement à 1 volume d'oxygène pour former l'eau; on peut déduire de là par le calcul la composition en poids de ce liquide, comme nous l'avons exposé, page 29, § 33.

L'eau se compose de :

	Comp. Cent.
1 équiv. d'Oxygène. = 100,00	. 88,87
1 équiv. d'Hydrogène. = 12,50	. 11,13
1 équiv. d'eau. = 112,50	. 100,00

Le poids atomique ou équivalent de l'eau sera représenté par HO ou **H** 

La combinaison des deux gaz pour produire de l'eau n'a lieu qu'à la chaleur rouge ou sous l'influence de l'étincelle électrique. Mais si on les met en contact avec une lame de platine polie ou de l'éponge de platine, ces deux gaz se combinent même à la température ordinaire et, dans le dernier cas, avec production de lumière (Cf. p. 21, § 20).

Si l'on mélange, dans le rapport de 4 à 2, l'oxygène et l'hydrogène purs et si l'on met le feu au mélange, les gaz s'enflamment avec une forte explosion produite par la grande expansion momentanée de la vapeur d'eau qui se forme. Cette propriété a valu à ce mélange le nom d'air détonant; cette combustion est accompagnée d'un des dégagements de chaleur les plus considérables qu'on ait pu produire jusqu'ici.

Certains oxydes métalliques chauffés dans un courant d'hydrogène desséché peuvent également donner lieu à la formation de l'eau, et l'on peut, d'après ce fait, déterminer la composition de ce liquide et celle de l'oxyde métallique. Par exemple, 100 parties d'oxyde cuivrique donnent

# HYDROGÈNE.

de cette manière sous l'influence de la combustion, 79,863 parties de cuivre métallique et 22,658 p. d'eau. Conséquemment l'oxyde cuivrique renferme 20,137 pour 0/0 d'oxygène. Si l'on retranche ces quantités du chiffre de l'eau formée, il reste 2,521 p. qui représentent l'hydrogène. Mais si 22,658 p. d'eau renferment 20,137 d'oxygène et 2,521 d'hydrogène, 100 p. d'eau, contiendront 88,87 d'oxygène et 11,13 d'hydrogène.

L'eau est susceptible de prendre les trois états d'agrégation. Audessous de 0° elle est solide et constitue la glace dont le poids spécifique est 0,94; son maximum de densité est à  $+4^{\circ}$ ; de 0° à 100°, elle est liquide; elle entre en ébullition à 100° et se transforme en un gaz invisible et fixe au-dessus de cette température (Cf. page 18, § 8).

Le poids spécifique de la vapeur d'eau est 0,622. Il en résulte que deux volumes d'hydrogène par leur combinaison avec un volume d'oxygène forment 2 et non pas 1 volume de vapeur d'eau. En effet, s'il ne résultait de cette combinaison qu'un volume de vapeur d'eau, il faudrait que sa densité fût égale à 1,244 ( $2 \times 0,0692 + 1,1056$ ). Un volume d'eau qui passe à l'état de vapeur à la température de 100°, occupe un espace 1700 fois plus considérable qu'à l'état liquide. La vapeur refroidie au-dessous de 100° se condense de nouveau en gouttelettes; si ce refroidissement a lieu dans l'air, elle se condense sous forme de vésicules infiniment petites et apparaît à l'état de vapeurs (nuages et brouillards).

L'eau, sans entrer en ébullition, prend aussi la forme gazeuse à la température ordinaire, elle s'évapore ; ce phénomène a lieu d'autant plus rapidement que la température est plus élevée ou que la pression atmosphérique qui s'exerce à la surface du liquide est moindre ; c'est le résultat de la tendance qu'ont tous les corps volatils à passer à l'état gazeux. C'est de cette évaporation que dépend l'état hygrométrique de l'air.

La plupart des eaux de sources et de rivières, et au premier rang celles de la mer, tiennent en dissolution des substances étrangères, surtout des sels, que l'évaporation laisse se déposer. L'eau de pluie est plus pure, quelquefois même elle l'est complétement. Pour préparer de l'eau parfaitement pure on a, d'ordinaire, recours à la distillation.

L'eau est le dissolvant d'un très-grand nombre de substances



(Cf. p. 19, § 12). Elle possède de plus la propriété de se combiner chimiquement et dans des proportions définies avec beaucoup de corps. Elle s'unit aux oxydes basiques comme un acide, et aux acides comme une base. Elle se combine en outre avec la plupart des sels (v. Acides et Sels). Dans des cas nombreux elle échange ses éléments avec ceux d'autres corps composés, et donne ainsi naissance à de nouvelles combinaisons hydrogénées et oxygénées.

Lavoisier, le premier, décomposa l'eau en ses deux éléments et en détermina la composition.

En raison de sa légèreté, on emploie l'hydrogène pour gonfier les ballons, et sa propriété de s'enflammer fait qu'il sert à alimenter des appareils à combustion.

Hyperoxyde hydrique (Eau oxygénée), HO<sup>2</sup>. C'est un liquide qui a le même aspect que l'eau, mais une densité de 4,45; il ne se congèle pas même à — 30°. Il agit comme un oxydant énergique et décolore les matières végétales. Il se décompose spontanément en eau et en oxygène; la décomposition est subite et violente au contact de la poudre de platine, d'or, d'argent, et de l'hyperoxyde manganique, alors même que l'hyperoxyde hydrique est mélangé à une grande quantité d'eau : ces métaux n'éprouvent dans ce cas aucune altération.

Si l'on ajoute d'ailleurs un acide quelconque à l'hyperoxyde manganique, la moitié de l'oxygène du manganèse se dégage aussi, et il se forme un sel manganeux. L'hyperoxyde hydrique ne peut pas s'obtenir par la combinaison immédiate de ses éléments (1) (Voyez Hyperoxyde barytique).

(1) Si l'on décompose par un fort courant électrique de l'eau rendue conductrice à l'aide d'une petite quantité d'acide, l'oxygène qui se dégage prend une odeur particulière, agit à la température ordinaire comme un oxydant énergique et détruit les couleurs végétales. Il doit exister là, mais en très-petite quantité, une troisième combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène qu'on n'a pu encore préparer directement, très-facilement décomposable et qui correspond par sa composition à la formule HO<sup>3</sup>. Si on laisse dans un vase spacieux du phosphore à demi-couvert d'eau en contact avec l'air atmosphérique, celui-ci contracte les mêmes propriétés odorantes et oxydantes.

Il semble qu'ici ce gaz odorant est le même composé, on l'a nommé ozone.

# 5. NITROGÈNE (azote).

Etat naturel. — A l'état libre dans l'air, qui, sur 100 parties en volume, en contient 79; combiné à l'oxygène dans les nitrates de soude et de potasse; élément essentiel de beaucoup de matières animales et végétales.

**Propriétés.** — Gaz incolore, inodore, insipide. Plus léger que l'air; p. s. 0,972; non combustible. La combustion s'arrête dans le *nitrogène*; les animaux y périssent; de là lui vient son nom d'azote.

**Préparation.** — On enlève à l'air son oxygène au moyen d'un corps facilement oxydable, en faisant brûler, par exemple, du phospore dans un espace d'air limité, ou bien en faisant passer un courant d'air sur du fer ou du cuivre très-divisés et portés au rouge.

**Combinations.** — Le nitrogène forme un grand nombre de combinaisons, mais il ne s'unit directement avec aucun corps. Aussi ne se distingue-t-il des autres gaz par aucun caractère chimique qui lui soit propre.

Il s'unit à l'oxygène en quatre proportions : oxyde nitreux, oxyde nitrique, acide nitreux et acide nitrique (Voyez Acides).

Avec l'hydrogène il forme l'ammoniaque (Voyez Alcalis).

#### ATMOSPHERE.

L'enveloppe gazeuse qui entoure notre planète, l'atmosphère, est constituée par 79 p. en vol. de nitrogène, et 21 p. en vol. d'oxygène mélées à de petites quantités variables de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

L'épaisseur de l'atmosphère est d'environ 60,000 mètres. En vertu de son poids et de son élasticité, elle a sa densité maximum à la surface de la terre, et son poids spécifique diminue à mesure qu'on s'élève.

De l'oxygène parfaitement sec et pur contracte les mêmes propriétés, si on le fait traverser par une grande quantité d'étincelles électriques; on observe trèsbien ce fait par l'odeur qui se répand autour d'une grande machine électrique en mouvement. Il paraît résulter de cela que l'ozone est de l'oxygène modifié.

La pression moyenne, évaluée au niveau de la mer, est égale à une colonne d'eau de  $10^m$ ,395 de haut ou à une colonne de mercure de  $0^m$ ,76 (28 pouces), ces colonnes ayant dans toute leur longueur le même diamètre. Si la densité de l'atmosphère était à toutes les hauteurs la même qu'à la surface de la terre, son épaisseur serait de 8058<sup>m</sup> seulement, une lieue environ; à une hauteur de 4355<sup>m</sup>, la densité de l'air est moitié moindre qu'au niveau de la mer, c'est-à-dire qu'un volume d'air y occupe par sa dilatation un espace double (1).

Le coefficient de dilatation de l'air privé de vapeur d'eau est 0,003665, c'est-à-dire que l'air sec se dilate pour chaque degré de température de 0,003665 de son volume à 0°.

100 parties en volume d'air chauffé de 0° à 100° occupent ainsi en se dilatant 136,65 volumes. Si l'on comprime l'air son volume diminue à mesure que la pression augmente ; le volume de l'air est en raison inverse de la pression que ce gaz supporte.

Les gaz permanents à la température ordinaire offrent tous les mêmes phénomènes de dilatation et de compressibilité.

Sous l'influence simultanée d'un froid de — 110° et d'une pression de 50 atmosphères on n'a pas pu condenser l'air.

Les principes qui constituent l'air atmosphérique ne sont pas combinés chimiquement, mais seulement mélangés. Le rapport de 79 : 21 ne correspond pas à un nombre équivalent simple. Aussi l'eau, au contact de l'air, ne dissout pas ces deux gaz dans ce rapport, mais dans celui de 70 à 30. On a constaté l'invariabilité du rapport de l'oxygène et du nitrogène qui composent l'air à toutes les hauteurs, à tous les moments de l'année et du jour, et dans toutes les parties du monde. Ce rapport demeure constant malgré l'immense quantité d'oxygène absorbé, parce

(1)	cenumetre	cube d'eau	pese a + 4	1	gramme.

1000 centimètres cubes d'air atmosphérique pésent à 04	o sous la pression
de O <sup>m</sup> ,76	1,2932 grammes.
1000 C. C. d'oxygène	1,4298 —
1000 C. C. d'hydrogène	0,089578 —
1000 C. C. de nitrogène	1,256167 —

que l'oxygène enlevé à l'air par la respiration des animaux et la combustion, qui le transforment en acide carbonique, est exhalé de nouveau par les végétaux; en effet, les parties vertes des plantes possèdent la propriété, sous l'influence de la lumière, de s'emparer de l'acide carbonique de l'air et du sol, d'en fixer le carbone et d'expirer en échange de l'oxygène.

C'est pourquoi aussi il n'y a pas d'excès d'acide carbonique, malgré la production énorme de ce gaz, quoique ses proportions dans l'air subissent pendant la nuit et le jour, selon la saison de l'année et les diverses hauteurs, quelques légères variations.

On peut déterminer avec la plus grande précision et par plusieurs moyens la composition de l'air atmosphérique. Les diverses méthodes analytiques (*eudiométrie*), employées pour évaluer la proportion d'oxygène et de nitrogène, consistent toutes à enlever l'oxygène à un volume déterminé d'air à l'aide d'un corps facilement oxydable, et à établir par des mesures ou des pesées le poids ou le volume de l'oxygène disparu ou ceux du nitrogène restant. Les corps les plus propres à cet usage sont le fer et le cuivre très-divisés, le phosphore ou l'hydrogène.

Si l'on a recours aux métaux pour cette analyse, on introduit l'un d'eux dans un tube exactement pesé qu'on porte ensuite au rouge, et dans lequel on fait passer lentement un volume exactement déterminé d'air privé de vapeur d'eau et d'acide carbonique. L'augmentation du poids du tube exprime la quantité d'oxygène. On peut d'un autre côté recueillir le nitrogène pour le peser ou le mesurer séparément.

Si l'on veut se servir de l'hydrogène, on introduit sur l'eau ou sur le mercure, dans un tube de verre gradué à cet effet (*eudiomètre*), un volume d'air rigoureusement mesuré, 100 p., par exemple, avec un volume d'hydrogène dont on connaît également le volume exact; et l'on enflamme le mélange par une étincelle électrique. Comme 1 vol. d'oxygène se combine avec 2 vol. d'hydrogène, 1/3 de la quantité du mélange gazeux disparu dans la combustion est de l'oxygène. D'après les rapports pris pour l'exemple ci-dessus, on trouve que 63 vol. ont disparu, le tiers de ce nombre est 21.

On évalue les quantités d'eau et d'acide carbonique en faisant passer des volumes déterminés d'air à travers des tubes pesés et remplis de

substances qui soustrayent de l'air rigoureusement et séparément chacun de ces deux corps.

On emploie pour la vapeur d'eau le chlorure calcique desséché, et pour l'acide carbonique l'hydrate potassique. La quantité dont s'est accrue leur poids indique le poids de vapeur d'eau et d'acide carbonique contenus dans un volume déterminé d'air.

En moyenne 100 parties en volume d'air atmosphérique contiennent :

-	100,000
Acide carbonique	0,041
Vapeur d'eau	0,840
Oxygène	20,627
Nitrogène.	78,492

Le poids spécifique de l'oxygène étant 1,1056, l'air renferme environ 22,8 pour 0/0 en poids d'oxygène.

De plus l'air contient constamment, mais en très-petite quantité, de l'ammoniaque dont on peut toujours reconnaître la présence dans l'eau de pluie.

Il peut renfermer par hasard des matières provenant d'émanations qui se trahissent, soit par l'odeur qu'elles exhalent, soit par les propriétés que possèdent certaines d'entre elles, appelées miasmes, d'engendrer des maladies particulières.

Combustion et respiration dans l'air atmosphérique. — Toute combustion se produisant dans l'air repose sur ce fait que les corps qui brûlent ou les éléments qui les constituent s'unissent à l'oxygène de l'air. La chaleur dilate l'air privé de son oxygène par ce phénomène, et le rend par conséquent plus léger ; il s'élève, et un nouveau courant d'air se précipite sur le corps en ignition, dont il entretient ainsi la combustion. Dans un espace limité, la plupart des corps s'éteignent bien avant que tout l'oxygène soit consumé, parce que les produits qui résultent de la combustion, ainsi que le nitrogène mélé primitivement à l'air, s'emparent de la chaleur nécessaire pour que l'oxydation continue.

Les corps brûlent avec ou sans flamme; sans flamme, lorsque le corps qui brûle n'est pas volatil à la température nécessaire pour sa combustion, comme cela a lieu pour le charbon et le fer, par exemple; avec

flamme, lorsque le corps qui brûle ou les éléments qui le constituent peuvent se gazéfier, comme cela a lieu pour l'hydrogène et le phosphore. Chaque flamme est donc un gaz en combustion.

Les flammes jouissent ou non de la propriété d'éclairer. Elles ne sont pas éclairantes, lorsque les produits de la combustion sont des gaz : par ex. la flamme de l'hydrogène. Elles éclairent, au contraire, lorsque le résidu de la combustion est un corps solide, dont les parcelles rougissent dans la flamme et lui communiquent de l'éclat, parce que les corps solides portés à la même température que les gaz, répandent plus de lumière que ces derniers, comme on le remarque en plaçant de la mousse de platine dans la flamme du phosphore ou de l'hydrogène. Il se passe des phénomènes plus compliqués que les précédents dans la flamme de l'huile, du suif et de la cire. Ces corps composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, attirés dans la mêche, en vertu des lois de capillarité, subissent d'abord, sous l'influence de la combustion, d'autres phénomènes de décomposition que ceux qui aboutissent à la production d'acide carbonique et d'eau, et qui ne se manifestent qu'en dernier lieu. Les produits gazeux de décomposition sont, chacun de leur côté, décomposés de nouveau par la chaleur, et abandonnent des parcelles solides de charbon qui uniformément répandues dans la flamme y rougissent et la rendent éclairante. Si l'on supprime la combustion sur le bord de la flamme par un refroidissement subit, ces parcelles apparaissent sous l'aspect de suie noire. Lorsque le bois brûle, il donne de la flamme aussi longtemps que la chaleur, dégagée par la combustion des couches extérieures, facilite le développement des gaz inflammables qu'il produit; quand ce dégagemnt a cessé, le carbone qui reste brûle encore, présente l'aspect de charbon, mais ne donne plus de flamme : les matériaux inorganiques que le bois renferme accessoirement restent en dernier lieu, sous forme de cendres. La fumée et la suie ne sont que les produits de la combustion incomplète des matières combustibles.

La flamme ne traverse pas les tissus métalliques serrés, parce que la combustion est interrompue par le passage considérable de chaleur à l'état latent, et par le refroidissement du gaz qui en est la conséquence; le gaz qui produit la flamme traverse alors le tissu sans prendre feu. C'est sur ce principe qu'est établie la lampe de sûreté de Davy (Voyez gaz des marais à l'article *Carbone*).

Les moyens de chauffage et la construction des poëles destinés aux usages les plus divers reposent tous sur le principe suivant : produire un tirage plus ou moins considérable, c'est-à-dire, opérer d'une manière plus ou moins rapide l'expulsion de l'air vicié et la rentrée de l'air pur.

Dans la respiration des animaux, une partie de l'oxygène de l'air inspiré est absorbée par le sang, et par suite, de l'acide carbonique est expiré. Lorsque la respiration s'effectue dans un espace d'air confiné, ils e passe exactement les mêmes phénomènes que ceux de la combustion s'opérant dans des conditions identiques; la vie cesse bientôt, mais dans ce cas le manque d'oxygène n'en est pas la seule cause, l'acide carbonique expiré ayant une action réelle sur le cerveau. La vie, c'est-àdire, l'accomplissement des phénomènes de respiration n'est possible dans les habitations où l'air est confiné qu'autant que les parois des constructions sont très-perméables aux gaz, et qu'il s'établit par elles et par les fissures des portes et des fenêtres, un échange continuel entre l'air extérieur et l'intérieur des appartements. Dans de semblables lieux où respirent beaucoup d'hommes et où l'on entretient du feu, la diminution momentanée de l'oxygène et l'augmentation de l'acide carbonique sont très-appréciables. L'eau expirée, résultat de la combustion du sang veineux dans les poumons, renferme des traces de matières organiques, ce qui fait que, lorsque cette eau est condensée, elle ne tarde pas à communiquer à l'air une odeur fétide.

## 4. SOUFRE.

Etat naturel. — Natif; combiné aux métaux; le plus souvent dans les sels à l'état d'acide sulfurique, principalement à l'état de gypse (sulfate calcique).

**Propriétés.** — Jaune, transparent, cassant; ne conduit pas l'électricité. Cristallise en rhombes octaédriques (Cf. page 21, § 21), p. s. = 2,0454. Il fond à + 111° en un liquide jaune et mobile; à + 160°, il s'épaissit et prend une couleur rouge brun foncé; à + 200°, il est tout à fait visqueux. Refroidi subitement, il se prend en une masse amorphe, et reste alors longtemps mou, brun et transparent, sa densité n'est plus égale qu'à 1,957. Le soufre fondu et refroidi lentement cristallise, mais dans un système différent de celui auquel appartient le soufre natif ou le soufre cristallisé obtenu à la température ordinaire par certains procédés de dissolution.

Le soufre est donc dimorphe (V. page 21, § 23). Les cristaux qu'on obtient à l'aide de la fusion sont d'abord transparents et légèrement flexibles, mais ils deviennent bientôt opaques, surtout sous l'influence du toucher, cassants, et ne consistent plus qu'en un agrégat de cristaux microscopiques de l'autre forme cristalline.

A 400° le soufre fondu entre en ébullition, il redevient très-liquide, et se transforme en un gaz jaune brunâtre qui occupe un volume environ 500 fois plus considérable que le soufre solide. Le poids spécifique de ce gaz est 6,654.

Le soufre est donc un corps volatil et qui peut être distillé. Lorsque la vapeur de soufre se mêle à l'air froid, elle se condense sous forme d'une poudre jaune (soufre en fleurs).

**Préparation.** — On extrait le soufre en grande quantité, principalement du soufre natif de Sicile et de Pologne, à l'aide de la fusion ou par la distillation du minerai qui le renferme. On l'emploie surtout à la préparation de la poudre à tirer et à celle de l'acide sulfurique.

## COMBINAISONS DU SOUFRE.

Le soufre se combine en beaucoup de proportions avec l'oxygène; tous ces composés sont des acides.

Le composé le plus oxygéné et le plus important est l'acide sulfurique.

Chauffé jusqu'à son point d'ébullition à l'air libre, ou mis en contact avec un corps en ignition, le soufre s'enflamme et brûle avec une flamme bleue. Le résultat de la combustion est un gaz : l'acide sulfureux (V. Acides).

Avec l'hydrogène le soufre forme un composé gazeux (V. Sulfides). Le composé du soufre et du nitrogène, NS<sup>2</sup>, est un corps jaune, cristallisable, qui détonne sous l'influence d'un frottement ou d'un choc.

Le soufre se combine avec la plupart des métaux. La combinaison est alors fréquemment accompagnée de production de lumière, comme cela a lieu avec l'oxygène. Comme ce gaz, le soufre s'unit la plupart du temps en plusieurs proportions avec un seul et même métal. Quelques sulfures métalliques se comportent comme les peroxydes; ils aban-



## SÉLÉNIUM.

donnent une-partie de leur soufre sous l'influence de la chaleur et se transforment en composés sulfurés, qui renferment des quantités moindres de soufre. C'est sur cette propriété qu'est basée l'extraction du soufre du sulfure de fer naturel ou pyrites.

# 5. SÉLÉNIUM.

**Etat naturel.** — Très-rare; se rencontre surtout en combinaison avec divers métaux, notamment avec le plomb.

**Propriétés.** — Le sélénium, fondu et refroidi subitement, se prend en une masse noire, brillante, amorphe, qui vue en lames minces par transparence paraît rouge : sa cassure est conchoïde ; sa densité = 4,28.

Chauffé de nouveau et refroidi lentement, il est d'un gris-foncé, son aspect est cristallin, sa densité égale 4,8. Ce corps est cassant, et ne conduit pas l'électricité.

Si l'on fait agir de l'acide sulfureux sur de l'acide sélénieux, il se sépare de ce dernier une poudre rouge de la nuance du cinabre; poudre qui devient noire encore au-dessous de 100°. Le sélénium amorphe fond à 217°, le sélénium cristallisé fond bien plus difficilement. Ce corps bout à 700° environ et se transforme en un gaz jaune. Chauffé à l'air, le sélénium brûle avec une flamme d'un bleu rougeâtre en répandant une odeur forte et, toute particulière; il se transforme alors en acide sélénieux cristallisable. Dans ses combinaisons il a la plus grande analogie avec le soufre.

Découvert en 1817, par Berzélius.

## 6. TELLURE.

**Etat naturel.** — Très-rare, et très-rarement à l'état natif; la plupart du temps en combinaison avec les métaux (surtout avec l'or, l'argent, le plomb et le bismuth).

**Propriétés.** — Il présente tout à fait l'éclat métallique, il est presque de la blancheur de l'étain, d'une texture cristalline et lamelleuse; il cristallise suivant le système rhomboïdal; il est cassant, d'une pesanteur spécifique égale à 6,258; à demi-conducteur de l'électricité; le tellure entre facilement en fusion et se volatilise à la chaleur rouge, en donnant naissance à un gaz jaune.

Fondu à l'air, il s'enflamme et brûle, sans répandre d'odeur, avec une flamme bleue, en produisant de l'acide tellureux solide, d'où l'on peut l'extraire sous forme de poudre grise amorphe à l'aide de l'acide sulfureux. Ses combinaisons présentent beaucoup d'analogies avec celles du soufre et du sélénium.

Découvert en 1782, par Müller de Reichenstein.

## 7. PHOSPHORE.

**Etat naturel.** — Très-répandu dans la nature; mais seulement combiné à l'oxygène avec lequel il forme l'acide phosphorique qui s'offre à nous dans les phosphates. Le plus commun de ces sels est le phosphate calcique qui constitue l'élément inorganique des os.

**Propriétés.** — Incolore, transparent, luisant comme la cire. Dissous par certains procédés, il cristallise en rhombes dodécaédriques. Poids spécifique 1,84. Exposé au froid il devient cassant; à la température ordinaire il a la consistance de la cire. Il fond à + 44° et se prend en masse amorphe par le refroidissement; il bout à + 290°, et produit un gaz incolore dont la densité = 4,326. D'une odeur alliacée, il fume à l'air, luit dans l'obscurité, et s'enflamme très-facilement. Sous l'influence prolongée de la lumière, ou sous celle d'une chaleur de 250°, le phosphore prend un état allotropique; il devient opaque, brun rouge, inaltérable à l'air, et cesse d'être lumineux dans l'obscurité; sa densité est alors égale à 2,1. A 290° il reprend son aspect incolore et transparent Cf. page 34, § 30). Très-vénéneux.

**Préparation** — On distille à une forte chaleur rouge de l'acide phosphorique avec du charbon, qui lui enlève son oxygène pour passer à l'état d'oxyde carbonique. L'acide phosphorique est extrait à cet effet des os calcinés par des procédés que nous indiquerons en traitant de cet acide.

**Combinaisons.** — L'oxygène s'unit très-facilement au phosphore et forme avec lui trois acides. La fumée et les lueurs que répand le phosphore exposé à l'air sont dus à l'oxydation de ce corps qui se transforme en acide phosphoreux. En raison de cette facilité avec laquelle le phos-

## PHOSPHORE.

phore s'oxyde, il faut toujours le conserver sous l'eau. Si l'on chauffe le phosphore dans l'air, il prend feu et brûle avec une flamme trèséclairante, en se transformant en acide phosphorique qui produit une épaisse fumée blanche, et se condense en une matière solide blanche extrêmement déliquescente dans l'air humide.

On peut produire l'inflammation du phosphore, rien qu'en le frottant, ou en ayant l'imprudence de le tenir entre les doigts chauds, 'ou bien encore en le saupoudrant de corps pulvérulents. Le phosphore peut donc brûler à deux températures différentes, et se combiner avec deux quantités inégales d'oxygène, quantités qui, pour le même poids de phosphore, sont entre elles comme 3 : 5.

Phosphures hydriques. - Le phosphore et l'hydrogène s'unissent en plusieurs proportions, mais la combinaison ne s'effectue pas d'une manière immédiate. La combinaison la plus remarquable est le phosphure hydrique gazeux PH3 qu'on obtient le plus facilement en chauffant du phosphore avec de la chaux éteinte (hydrate de chaux desséché), dont l'eau d'hydratation est décomposée, et qui se transforme en phosphate calcique. Gaz incolore, d'une odeur d'ail désagréable, d'une densité de 1,185; caractérisé par la propriété qu'il possède de s'enflammer spontanément au contact de l'air, et de produire en brûlant de l'acide phosphorique et de l'eau. Cette faculté de s'enflammer spontanément, et que ce gaz perd si on le conserve pendant quelque temps, tient à des traces d'un autre phosphure hydrique, PH2, qu'il renferme. Ce dernier est un liquide qu'on obtient en refroidissant considérablement le gaz; il est limpide, très-volatil et s'enflamme spontanément. On obtient un gaz ininflammable de lui-même en traitant par la chaleur une dissolution concentrée d'acide phosphoreux ou d'acide hypo-phosphoreux dans l'eau; ce liquide est décomposé, et l'acide se transforme en acide phosphorique. Ce gaz peut cependant s'enflammer facilement au contact d'un corps qui brûle. Plusieurs métaux chauffés dans le phosphure hydrique gazeux enlèvent à ce corps le phosphore qu'il renferme, et mettent en liberté 1 ½ volume d'hydrogène pur.

Le phosphure nitreux, N<sup>3</sup>P, est un corps blanc, fixe, insipide et inodore.

Le phosphore se combine en plusieurs proportions avec le soufre (V. Sulfides).

## ARSENIC.

La plus grande partie du phosphore sert à la confection des allumettes chimiques.

En 1669, Brandt découvrit par hasard le phosphore, et le retira de l'urine, qui renferme des phosphates; Gahn et Scheele, découvrirent en 1769 la présence de phosphore dans les os.

## 8. ARSENIC.

**Etat naturel.** — Natif ; uni aux bases à l'état d'acide arsénique ; plus rarement sous celui d'acide arsénieux ; à l'état de sulfure et de préférence allié à plusieurs métaux.

**Préparation.** — On l'obtient en sublimant l'acide arsénieux avec du charbon, ou, en grand, par la distillation des pyrites arsénicales, composé très-répandu de sulfure de fer et de fer arsénical, FeAs + Fe S<sup>2</sup>, qui se décompose en mono-sulfure, FeS, et en arsenic qui se sublime. Dans le commerce on connaît ce minerai sous l'ancien nom de *Cobaltum*.

**Propriétés.** — Gris d'acier, très-brillant, d'une structure cristalline et lamelleuse, p. s. = 5,63, cassant, il perd à l'air son éclat et devient noir (sous-oxyde?). Il se volatilise par l'action de la chaleur sans entrer en fusion, et abandonne l'état gazeux pour se condenser en rhomboèdres brillants. Sa vapeur a une odeur d'ail qui lui est propre. Très-analogue au phosphore par ses combinaisons.

L'arsenic forme avec l'oxygène deux acides, l'acide arsénique et l'acide arsénieux (V. Acides). Chauffé dans l'oxygène, il brûle avec une flamme blanche et se transforme en acide arsénieux blanc, cristallisable.

Arséniure hydrique. — AsH<sup>3</sup>. Gaz incolore, d'odeur alliacée, trèsvénéneux, pouvant se condenser sous une forte pression en un liquide d'une densité de 2,69; il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche en produisant de l'eau et de l'acide arsénieux. Dégagé à travers un tube de verre porté au rouge naissant, il est complétement décomposé, et l'arsenic se dépose avec un aspect métallique miroitant.

L'arséniure hydrique gazeux prend naissance, lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique étendu, une combinaison de zinc et d'arsenic Zn<sup>3</sup>As obtenue en faisant fondre ensemble ces deux corps simples; ou bien

ANTIMOINE.

lorsqu'on dissout du zinc dans de l'acide sulfurique dilué, tenant en dissolution de l'acide arsénieux.

Sulfures d'arsenic (V. Sulfides).

Plusieurs combinaisons de l'arsenic ont été connues de toute antiquité. La plus grande partie de l'arsenic est employée sous forme d'acide arsénieux.

## 9. ANTIMOINE.

Etat naturel. — Rarement natif ou à l'état d'acide antimonieux ; la plupart du temps combiné au soufre.

**Extraction.** — Après avoir séparé de sa gangue par la fusion le sulfide antimonieux naturel (mine grise d'antimoine), on le pulvérise et on le calcine à l'air libre jusqu'à ce que tout le soufre soit brûlé, et que l'antimoine soit oxydé. On mélange cet oxyde avec de la potasse et du charbon, et on fond le tout à l'aide d'une chaleur modérée; le résidu de l'opération est de l'antimoine pur. En petit, le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à fondre ensemble :

100 parties	s de sulfide antimonieux;
42 —	de limaille de fer ;
40 —	de sulfate sodique anhydre ;
et 2 —	de charbon pulvérisé.

**Propriétés.** — Doué d'un éclat métallique parfait, presque de la blancheur de l'étain, d'une structure très-cristalline, lamelleuse; densité 6,7; cassant et facile à pulvériser; fusible à une température de 450° environ; il cristallise en rhomboèdres par refroidissement; volatil à une température très-élevée. Exposé à l'air, il reste brillant; mais chauffé au rouge et fondu, il prend feu et se transforme en brûlant en acide antimonieux qui se répand dans l'air sous forme d'une fumée blanche, inodore. Il existe de plus un acide antimonique (V. Acides).

Antimoniure hydrique. — SbH<sup>3</sup>, se produit tout à fait de la même manière que l'arséniure hydrique. Gaz incolore, d'une odeur particulière, il brûle avec une flamme blanche, en répandant des fumées dans l'air; conduit dans un tube chauffé au rouge, il se décompose en hydrogène et en antimoine qui se dépose avec l'aspect métallique et miroitant. (Voyez

#### CHLORE.

l'article Sulfides pour les combinaisons de l'antimoine avec le soufre.) Plusieurs composés de l'antimoine sont des préparations usitées en médecine, d'autres ont recu des applications dans les arts.

L'antimoine pur est connu depuis la fin du XV<sup>•</sup> siècle.

## 10. CHLORE.

**Etat naturel.** — Très-répandu et abondant; jamais à l'état libre; toujours combiné, principalement au sodium dans le sel ordinaire (sel gemme, sel marin).

**Propriétés.** — Gaz d'un jaune verdâtre pâle, d'une odeur particulière, suffocante et exercant une action délétère sur les organes de la respiration. Densité, 2,44. Gaz coërcible; à + 15° sous une pression de quatre atmosphères, ou sous l'influence d'un froid de - 40°, il se condense en un liquide d'un jaune foncé, dont le poids spécifique est 1,38, densité supérieure à celle de l'eau à laquelle le chlore liquide ne se mêle pas; il reprend l'état gazeux lorsque la pression disparaît, il ne se solidifie pas même à un froid de - 410°.

**Préparation.** — On l'extrait en traitant à chaud l'hyperoxyde manganique par le chloride hydrique (combinaison de chlore et d'hydrogène). L'oxygène de l'hyperoxyde s'unit à l'hydrogène du chloride hydrique pour former de l'eau; la moitié du chlore devenu libre s'unit au manganèse, et l'autre moitié se dégage à l'état gazeux.

On obtient également du chlore en chauffant un mélange de 1 p. de sel de cuisine, 1 p. d'hyperoxyde manganique finement pulvérisé, et 2 p. d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Le manganèse est alors transformé en sulfate manganeux, et le sel de cuisine en sulfate sodique, pendant que tout le chlore qu'il renfermait est mis en liberté.

On recueille ce gaz sur de l'eau chaude ou dans un flacon bien sec, en ayant soin de faire arriver le tube aducteur jusqu'au fond du vase. Le mercure absorbele chlore.

#### COMBINAISONS DU CHLORE.

Le chlore présente de très-fortes affinités ; pour beaucoup de corps son affinité est supérieure à celle de l'oxygène. Il se combine à tous les

#### CHLORE.

autres corps simples (1), la plupart du temps directement et avec dégagement de lumière et de chaleur. Cela a surtout lieu lorsqu'il s'unit aux métaux. Beaucoup d'oxydes métalliques, chauffés au rouge dans du chlore gazeux, se transforment en chlorures métalliques en dégageant de l'oxygène.

On désigne sous les noms de chlorure, chloride et hyperchloride, les divers composés chlorés d'un seul et même corps.

**Eau chlorée.** — L'eau à + 8° dissout trois fois son volume de chlore gazeux, en se colorant en jaune verdâtre et acquiert une forte odeur de chlore et une saveur âcre. Le chlore dissous dans l'eau, la décompose sous l'influence des rayons solaires en s'unissant à l'hydrogène, et en mettant l'oxygène en liberté. La même décomposition a lieu à la chaleur rouge, lorsqu'on fait passer un courant de chlore et de la vapeur d'eau dans un tube chauffé à cette température.

Refroidie jusqu'à 0°, l'eau chlorée dépose une combinaison cristallisée de chlore et d'eau qui se décompose en chlore gazeux et en eau, à la température ordinaire. Si l'on place cet hydrate de chlore dans un tube résistant qu'on ferme ensuite à la lampe, une partie du chlore se dégage et empêche, par la pression qu'il exerce sur elle, la décomposition de l'autre partie à la température ordinaire; mais vient-on à chauffer jusqu'à 30° environ, la combinaison se décompose en eau et en chlore liquide; c'est là un moyen d'obtenir ce corps.

L'oxygène s'unit au chlore en quatre proportions pour former autant d'acides qui seront décrits à l'article Acides.

Le chloride hydrique, HGl, est un gaz incolore qui répand dans l'air d'épaisses fumées; il résulte de la combinaison immédiate des deux gaz. 4 vol. de chlore gazeux s'unit à 4 vol. d'hydrogène pour former 2 volumes de chloride hydrique gazeux. Cette combinaison s'effectue lentement sous l'influence de la lumière diffuse; elle a lieu, au contraire, avec explosion et production de lumière, sous l'action directe du soleil, de la chaleur ou d'une étincelle électrique. Dans l'obscurité, la combinaison ne s'opère pas (v. Hydracides).

<sup>(1)</sup> Il n'existe que le fluor dont on ne connaisse pas jusqu'ici de composés chlorés.

# CHLORE.

Chlorure nitreux, NGl<sup>s</sup>.—Liquide jaune, insoluble dans l'eau, au fond de laquelle il tombe sous forme de gouttelettes oléagineuses; doué d'une odeur très-piquante; très-volatil. Caractérisé par la facilité avec laquelle il se décompose instantanément en chlore et en nitrogène avec les plus redoutables explosions. Il ne se forme pas par le contact immédiat de ses deux éléments (V. Ammoniaque).

Chlorures de soufre. — Le chlore et le soufre s'unissent en plusieurs proportions. La combinaison est immédiate et accompagnée de dégagement de chaleur. Tous les composés qui en résultent sont liquides. Celui qu'on obtient le plus facilement est celui qui contient le moins de chlore, le chloride sulfureux, S<sup>2</sup>GI; c'est un liquide d'un rouge jaunâtre, d'une odeur désagréable, suffocante, fumant à l'air; il bout à 138°, sa densité = 1, 687. Mis en contact avec l'eau, il se décompose en chloride hydrique, en acide sulfureux et en soufre. Il dissout à chaud beaucoup de soufre qui, par le refroidissement, se sépare sous forme de cristaux. Le sélénium et le tellure forment des combinaisons analogues.

Chlorures de phosphore. — Le phosphore s'unit au chlore en produisant de la lumière et de la chaleur, et peut s'y combiner en deux proportions telles que, pour la même quantité de phosphore, les quantités de chlore que renferment ces composés sont entre elles comme 3 : 5 ; ces combinaisons présentent donc les mêmes rapports de composition que les acides phosphoreux et phosphorique.

Le premier de ces composés, celui qui contient le moins de chlore, le chloride phosphoreux, PGl<sup>3</sup>, est un liquide limpide comme l'eau, qui répand d'épaisses fumées et bout à 78°. Sa densité est 1,45. Ce chlorure se produit lorsqu'on chauffe du phosphore en excès dans du chlore. Le chloride phosphorique, qui contient la plus grande proportion de chlore, PGl<sup>5</sup>, est un corps solide, blanc, cristallin, très-volatil, répandant d'épaisses fumées dans l'air, d'une odeur très-piquante; on l'obtient en saturant par le chlore le chloride phosphoreux liquide.

Ces deux combinaisons se décomposent, en présence de l'eau, en dégageant beaucoup de chaleur; le chloride liquide se décompose instantanément en chloride hydrique et en acide phosphoreux; le chlorure solide en chloride hydrique et en acide phosphorique.

Chloride arsénieux, As Gl<sup>3</sup>. — Liquide limpide comme l'eau, dense, fumant, entrant en ébullition à 132°; se décomposant au contact de l'eau en chloride hydrique et en acide arsénieux.



L'arsenic s'enflamme spontanément dans le chlore gazeux et se transforme en brûlant en chloride arsénieux. As Gl<sup>s</sup> n'est pas connu.

Chloride antimonique. — L'antimoine s'enflamme spontanément dans le chlore, et produit en brûlant le chloride Sh Gl<sup>5</sup>. C'est un liquide incolore, dense, volatil, qui répand d'épaisses fumées; au contact de l'eau, il se décompose, en produisant une forte élévation de température, en chloride hydrique et en acide antimonique. Le chloride antimonieux, Sb Gl<sup>5</sup>, est une substance cristalline, incolore, qui fond à une faible chaleur et distille à une température plus élevée. L'eau le décompose (V. Acide antimonieux).

Le chlore a la propriété de modifier la composition de la plupart des corps organiques (tissus végétaux et animaux) et de détruire les couleurs végétales et les matières odorantes qui se dégagent des tissus organisés en putréfaction, ainsi que les miasmes qui se produisent dans certaines maladies. De là l'application très-importante qu'on fait du chlore gazeux, de l'eau chlorée, et surtout du *chlorure de chaux* au blanchiment des étoffes et du papier, et à la destruction des odeurs fétides et des miasmes produits dans les maladies.

L'explication de ce fait se trouve dans la grande affinité du chlore pour l'hydrogène, affinité en vertu de laquelle ce gaz enlève l'hydrogène à tous les corps qui en renferment, ou bien, s'emparant de l'hydrogène de l'eau, met en liberté l'oxygène qui agit alors par oxydation. L'acide sulfureux dissous dans l'eau s'oxyde sous l'influence du chlore et passe immédiatement à l'état d'acide sulfurique, suivant le dernier principe que nous venons d'énoncer.

Le chlore a été découvert en 1774 par Scheele; l'ayant considéré, jusqu'en 1810, comme un corps composé, on le nommait, dans le principe, acide muriatique oxygéné.

## 11. BROME.

**Etat naturel.** — En petite quantité relativement au chlore, tantôt associé et tantôt mélé seulement aux combinaisons de ce dernier; il se trouve dans l'eau de mer et dans l'eau de toutes les sources salées. Jusqu'à présent, c'est dans les eaux de la Mer-Morte qu'on l'a trouvé en plus grande quantité. Très-rarement à l'état de bromure argentique. **Propriétés.** — Liquide noir ; vu par petites couches, il est d'une couleur rouge hyacinthe; d'une odeur éminemment pénétrante et repoussante, analogue à celle du chlore; il colore la peau en jaune et la corrode. Sa densité égale 2,97. Il se prend à — 7°,3 en une masse cristalline d'un gris de plomb foncé. Il se volatilise déjà très-facilement à la température ordinaire et se transforme en un gaz d'un jaune tirant sur le rouge foncé; il bout à + 63°. Le poids spécifique du brome gazeux est 5,39. Peu soluble dans l'eau à laquelle il communique une teinte d'un rouge jaunâtre.

Extraction. — On l'extrait des eaux mères des salines par des procédés analogues à ceux qu'on emploie pour la préparation du chlore.

**Combinaisons.** — Dans sa manière de se comporter avec les autres corps, le brome offre une analogie si parfaite avec le chlore que tout ce qui a été dit de ce métalloïde peut lui être appliqué. La plupart des combinaisons du brome présentent des propriétés tellement analogues à celles des composés chlorés correspondants qu'aucun caractère extérieur ne peut faire distinguer ces composés les uns des autres. Aussi le chlore et le brome sont-ils isomorphes (p. 30, § 34.) On dégage le brome de ses combinaisons à l'aide du chlore.

Le brome a été découvert en 1826 par Balard dans les eaux de la Méditerranée.

## 12. IODE.

**Etat naturel.** — Moins abondant encore que le brome, mais, à ce qu'il paraît, très-répandu dans la nature. Jamais à l'état libre ; la plupart du temps accompagnant le chlore dans l'eau de mer, dans les plantes marines (*fucus*), dans les animaux marins (*éponges* p. ex.). Dans certains sels gemmes, dans les sources salées et dans les eaux minérales. Très-rarement à l'état d'iodure argentique.

**Propriétés.** — Corps solide, d'un noir grisâtre, opaque, doué d'un éclat semi-métallique; il cristallise facilement en octaèdres rhomboèdriques; il est très-mou. Densité 4,948; il se volatilise à la température ordinaire et répand une odeur analogue à celle du chlore; d'une saveur styptique. Corps vénéneux; il colore la peau en jaune brunâtre. Il fond à + 107°, entre en ébullition à + 180° et produit un gaz violet

#### FLUOR.

foncé qui, par le refroidissement, se condense en cristaux brillants. Le poids spécifique de la vapeur d'iode est 8,7. Très-peu soluble dans l'eau qu'il colore en jaune brunâtre.

**Extraction.** — On l'extrait des varechs et des cendres de toutes les plantes marines. L'iode, que renferme l'iodure de sodium qu'on en retire, est mis en liberté à l'aide de l'hyperoxyde manganique et de l'acide sulfurique.

**Combinaisons.** — La préparation et les propriétés des combinaisons de l'iode sont tout à fait analogues à celles du chlore et du brome, avec lesquels il est isomorphe. Les affinités de l'iode sont moindres que celles de ses isomorphes.

L'iode possède la propriété de colorer la fécule en bleu foncé; la sensibilité de cette réaction permet de constater des quantités infiniment petites d'iode.

L'iode a été découvert par Courtois en 1811 et reconnu corps simple par Gay-Lussac. Il est principalement employé comme médicament et pour la daguerréotypie.

#### 13. FLUOR.

**Etat naturel.** — De préférence à l'état de spath-fluor, combinaison de fluor et de calcium, et dans quelques autres minéraux plus rares. On n'est pas encore parvenu jusqu'ici à isoler le fluor, parce qu'aussitôt libre, il entre en combinaison avec la matière de tous les vases dans lesquels on le prépare. Ses propriétés à l'état libre nous sont donc encore inconnues. Mais on connaît beaucoup de combinaisons de ce corps, parce qu'on peut le faire passer de l'une à l'autre par voie de double décomposition. Ces composés se comportent en général comme ceux du chlore.

Parmi les métalloïdes que nous avons étudiés jusqu'ici, on ne connaît bien qu'une combinaison du fluor avec l'hydrogène; ce composé est un gaz extraordinairement soluble dans l'eau, et caractérisé par la propriété de décomposer le verre en produisant de la chaleur (V. *Hydracides*).

## 14. CARBONE.

**Etat naturel.** — L'un des corps simples les plus abondamment répandus. On le trouve : à l'état libre, sous forme de diamant ou de graphite ; combiné à l'oxygène à l'état d'acide carbonique, qu'on rencontre en partie isolé, mais de préférence uni aux bases, notamment à la chaux, avec laquelle il forme les roches calcaires. Il est de beaucoup l'élément le plus caractéristique et le plus essentiel de tous les corps organisés.

**Propriétés.** — Le carbone peut affecter deux états allotropiques; sous l'un, il est incolore, transparent et constitue le diamant; sous l'autre, il est noir, opaque; s'il est doué de forme cristalline, c'est du graphite; s'il est amorphe, il constitue le charbon ordinaire.

Sous ces deux états, c'est un corps insipide et inodore, complétement fixe et ne s'oxydant qu'à une haute température.

1. Diamant. — Carbone parfaitement pur et cristallisé. Son type est l'octaèdre régulier, suivant les surfaces duquel il peut être clivé; les cristaux de diamant présentent ordinairement des surfaces convexes et des angles émoussés. Il est doué d'un éclat particulier et caractéristique, et d'un pouvoir réfringent très-considérable. Il est ou parfaitement incolore et transparent, ou coloré diversement et même en noir. Sa densité = 3,5. C'est le plus dur de tous les corps. Il ne conduit pas l'électricité. Il s'enflamme dans l'oxygène, et passe, en brûlant sans résidu, à l'état d'acide carbonique. Exposé à une très-forte chaleur, il se transforme en graphite. On le trouve dans l'Hindoustan, le Brésil, à Bornéo et dans l'Oural, quelquefois aggloméré à d'autres substances, la plupart du temps mêlé à du gravier ou au sable des rivières.

2. Graphite (Mine de Plomb). C'est également du carbone pur et cristallisé, affectant un autre type cristallin que le diamant, et contenant quelquefois du fer. D'un noir grisâtre, doué de l'éclat métallique, complétement opaque; tantôt dense, en écailles très-minces, très-mou, décolorant et pouvant servir à écrire; tantôt d'une structure lamelleuse, micacée. Sa densité = 2,5. Il conduit l'électricité. Il brûle plus

difficilement dans l'oxygène que le diamant et se transforme en acide carbonique. On le trouve à l'état minéral dans les montagnes de formation primitive; il se produit dans la fonte du fer au contact du charbon, et s'en sépare en partie par le refroidissement. On s'en sert pour fabriquer des crayons, des creusets, et pour noircir le fer.

3. Charbon organique. — Toutes les matières organiques sont détruites par la chaleur et la plus grande partie du carbone qu'elles contiennent reste, à l'abri de l'air, à l'état de charbon organique amorphe. Tel est le charbon de bois ordinaire qu'on obtient par la carbonisation du bois en meules, ou dans un fourneau spécial; tel est aussi le coak, résidu de la distillation du charbon de terre.

L'aspect du charbon, provenant des matières organiques, varie beaucoup et dépend de l'état d'agrégation dans lequel se trouvait le principe qui a servi à l'obtenir, lorsque la décomposition s'est effectuée. La houille, le bois dur, le bois tendre, le sucre, l'huile, donnent tous du charbon d'un aspect différent, quoique présentant une constitution tout à fait identique. Le charbon organique est toujours noir, opaque, amorphe; tantôt il s'offre sous forme d'une poudre tendre, tantôt en masses solides et poreuses; parfois il est tout à fait compacte, et doué d'un éclat semi-métallique. Le charbon de bois ordinaire est mauvais conducteur de la chaleur, tandis qu'il conduit bien l'électricité. A une très-haute température il se transforme en graphite. En raison de sa porosité, il possède la propriété d'absorber les gaz en dégageant de la chaleur; il peut condenser un grand nombre de fois son volume de certains gaz.

Le charbon possède encore la propriété de séparer de leur dissolution beaucoup de principes de différente nature et de les absorber : notamment les principes colorants et odorants d'origine organique ; c'est là-dessus qu'est basé l'emploi du charbon pour décolorer les liquides, désinfecter les eaux fétides, conserver les viandes.

La combustibilité du charbon varie avec son état plus ou moins compacte. De grandes masses de charbon pulvérisé peuvent s'enflammer spontanément en raison de la propriété qu'a ce corps d'absorber de l'air et de la vapeur d'eau en dégageant de la chaleur. Le charbon ordinaire laisse à l'état de cendres, après sa combustion, les matières étrangères qu'il renferme (Cf. page 29).

Le charbon dit *animal* résulte de la carbonisation des principes organiques nitrogénés. Il a plus que l'autre l'aspect d'une matière fondue, il est plus brillant, mais beaucoup moins combustible que le charbon de bois. Il en diffère principalement en ce qu'il renferme du nitrogène qu'il n'abandonne qu'à une haute température.

Il possède à un plus haut degré encore que le charbon végétal la propriété de précipiter les principes dissous, d'où vient l'application importante qu'on fait du noir d'os (os calcinés au noir et pulvérisés) pour le raffinage du sucre.

#### COMBINAISONS DU CARBONE.

Le carbone s'unit à l'oxygène en plusieurs proportions, et il a pour ce gaz une plus grande affinité que la plupart des autres corps simples ; sous l'influence de la chaleur, il enlève l'oxygène au plus grand nombre des oxydes métalliques. Le phosphore peut se séparer de l'acide phosphorique chauffé au rouge avec du charbon. La combinaison la moins oxygénée du carbone est un gaz : l'oxyde carbonique ; la plus oxygénée, c'est à dire, celle qui renferme deux fois plus d'oxygène que la première, est l'acide carbonique, gaz qui résulte de la combustion dans l'air ou dans l'oxygène de toute espèce de charbon. L'espace occupé par 1 vol. d'oxygène ne varie pas, si l'on transforme ce gaz en acide carbonique en y brûlant du charbon.

Sachant que le poids spécifique du gaz acide carbonique est égal à 1,529, on peut facilement calculer la composition en poids de ce gaz. Quant à la composition en volume de l'acide carbonique, ce gaz résulte de la combinaison de 1 vol. d'oxygène avec  $\frac{1}{2}$  volume de carbone condensés en un seul. Sa composition correspond à 1 éq. de carbone et 2 éq. d'oxygène.

## COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Le carbone forme avec l'hydrogène de très-nombreux composés; uni à cet élément il donne naissance à des solides, à des liquides et à des gaz. Aucun de ces composés ne peut s'obtenir par la combinaison immédiate des deux éléments qui le constituent. Ces composés appartien-

nent tous par leur mode de formation et leur composition au domaine de la chimie organique. Nous nous bornerons ici à décrire brièvement deux d'entre eux.

1. Gaz des marais (Gaz fétide). — Ce carbure hydrique est un gaz incolore, inodore, d'une densité de 0,552, combustible et brûlant avec une flamme peu éclairante. 1 vol. de ce gaz mêlé à de l'oxygène, et soumis à l'action de l'étincelle électrique, nécessite pour sa combustion 2 vol. d'oxygène, avec l'un il forme de l'eau, avec l'autre un volume d'acide carbonique. Ce gaz est donc formé de :

	Comp. cent.
2 vol. d'hydrogène.	<b>2</b> 5,0
$\frac{1}{2}$ vol. de carbone gazeux.	75,0
1 vol. de gaz des marais.	100,0

Ces nombres correspondent au rapport équivalent indiqué par la formule CH.

Le gaz des marais se trouve fréquemment tout formé dans les gisements de charbon de terre; il se mêle alors à l'air des galeries et produit des explosions (feu grisou); il prend naissance également par la putréfaction des tissus végétaux dans les marais.

2. Gaz oléfiant (Gaz de l'éclairage). — Ce carbure hydrique gazeux remarquable par l'application qu'on en fait à l'éclairage dit éclairage au gaz, s'obtient pour cet usage par la distillation du charbon de terre; il se produit également lorsqu'on chauffe un mélange de 4 parties d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'alcool. L'alcool a une composition telle qu'on pourrait le considérer comme résultant de la combinaison de ce carbure hydrique avec l'eau.

Ce gaz est incolore, d'une odeur particulière, d'une pesantenr spécifique de 0,967, il brûle avec une flamme très-éclairante d'où vient l'usage auquel on l'emploie; il ne peut être condensé que sous une pression très-considérable. Si on le fait passer dans un tube chauffé au rouge vif, ce gaz se décompose en un charbon noir, dense, qui se dépose et en un volume d'hydrogène double du volume du gaz employé. Il faut 3 volumes d'oxygène pour en brûler un de ce carbure hydrique;

cette combustion donne 2 volumes d'acide carbonique et de l'eau. L'hydrogène est donc combiné dans le gaz avec un volume de carbone double de celui qui entre dans la composition du premier.

Il est donc formé de :

a val kudnandna	Comp. Cent.
2 vol. hydrogène.	14, 29.
1 vol. carbone.	85, 71.
1 vol. gaz de l'éclairage.	100 00.

Ces nombres correspondent au rapport équivalent exprimés par la formule CH.

La combustion de ce gaz pur s'opère avec une explosion tellement violente que des vases très-solides peuvent seuls y résister. L'ancien nom de gaz oléfiant vient de la propriété que possède ce carbure hydrique de former en s'unissant à volume égal avec le chlore un liquide huileux, incolore, se précipitant au fond de l'eau et doué d'une odeur éthérée.

Il forme avec le brome et l'iode des combinaisons analogues.

Le corps qui résulte de cette dernière combinaison est solide, incolore, cristallisable.

Tous ces composés s'obtiennent directement à la température ordinaire.

Cependant, si l'on approche d'une flamme un mélange de 1 volume de gaz de l'éclairage et de 2 volumes de chlore, la combustion s'opère avec une flamme rouge, il se dépose alors du charbon noir, en même temps qu'il se forme du chloride hydrique.

On prépare le carbure hydrique destiné à l'éclairage, en distillant du charbon de terre dans des cylindres de fonte. Pour débarrasser le gas ainsi obtenu des produits liquides de la distillation, tels que le goudron et autres corps, on l'amène d'abord dans de grands condensateurs en fer, et de là on le fait passer dans des réservoirs remplis de chaux éteinte, laquelle lui enlève le sulfide hydrique et l'acide carbonique qu'il renferme. Après ces deux épurations, le gaz se rend dans de grands gazomètres isolés par l'eau, d'où on le conduit, à l'aide de tubes, dans tous les lieux où il doit servir à l'éclairage.

Le gaz obtenu avec le charbon de terre n'est jamais du gaz oléfiant

pur, il contient toujours plus ou moins de gaz des marais et d'autres carbures hydriques liquides.

Un autre procédé très-avantageux de préparation du gaz, consiste à décomposer par la chaleur, en les faisant couler dans des vases en fonte, chauffés au rouge, de la résine de sapin, du goudron de bois, des graisses communes, de l'huile de poisson, par exemple.

## COMBINAISONS DU CARBONE ET DU NITROGÈNE.

Ces deux corps ne se combinent l'un avec l'autre par aucune voie directe, mais, placés dans certaines circonstances, ils peuvent donner un composé très-remarquable. C'est un gaz qui, en vertu de la propriété qu'il possède de former avec le fer une belle couleur bleue, le bleu de Prusse, a reçu le nom de *Cyanogène*.

Formation et préparation. — Le cyanogène résulte de la combinaison du carbone et du nitrogène libres, mis en présence d'un métal avec lequel le cyanogène peut former, à la haute température nécessaire pour sa production, un composé fixe. Ce sont les métaux alcalins, sodium et potassium, qui sont propres à cette préparation.

Si l'on porte au rouge blanc un mélange intime de carbonate potassique et de charbon au milieu d'un courant de nitrogène, ce gaz entre en combinaison, et tout le sel est transformé en cyanure potassique, tandis que l'oxygène de la potasse et celui de l'acide carbonique forment, avec une autre partie de charbon, de l'oxyde carbonique. On extrait le plus ordinairement le cyanogène des composés nitrogénés, particulièrement en chauffant avec du carbonate potassique des charbons animaux qui contiennent du nitrogène (p. 60), ou même des substances organiques nitrogénées non décomposées, comme du sang desséché, de la chair, de la corne. Tout le potassium du carbonate potassique est transformé en cyanure potassique.

Si l'on distille le cyanure potassique avec de l'acide sulfurique dilué, il se forme, par la décomposition de l'eau, du sulfate potassique et du cyanide hydrique qui, dissous dans l'eau, passe à la distillation. Si l'on jette dans ce liquide de l'oxyde mercurique, il s'y dissout, et la double décomposition de l'oxyde mercurique et du cyanide hydrique donne naissance à de l'eau et à du cyanure mercurique qu'on obtient

en cristaux incolores par évaporation. Si l'on verse une dissolution aqueuse de cyanure potassique dans un mélange de chlorure et de chloride de fer dissous dans l'eau, il se forme du chlorure potassique qui reste en dissolution, et une combinaison de cyanogène et de fer (bleu de Prusse), qui se sépare sous forme d'un précipité bleu insoluble. Si l'on mélange le cyanure ferrique à de l'oxyde mercurique et à de l'eau, et qu'on porte le tout à l'ébullition, le cyanure ferrique et l'oxyde mercurique se décomposent en oxyde ferroso-ferrique insoluble et en cyanure mercurique, qui reste en dissolution dans l'eau.

C'est à l'aide du cyanure mercurique qu'on obtient le cyanogène isolé, car, sous l'influence de la chaleur, ce composé se comporte comme l'oxyde mercurique et se décompose en mercure métallique et en cyanogène gazeux, qu'il faut recueillir sur le mercure en raison de sa solubilité dans l'eau (1).

**Propriétés.** — Gaz incolore, d'une odeur tout à fait caractéristique et pénétrante au dernier point; p. s. = 1,80; réduit par la compression au 5° de son volume environ, ou refroidi à — 18°, c'est un liquide incolore; à — 40° il se solidifie. L'eau dissout 4  $\frac{1}{2}$  volumes de cyanogène gazeux, dont elle acquiert alors l'odeur et la saveur piquantes, mais se décompose bientôt en donnant naissance à divers produits. Mis en contact avec du fer chauffé au rouge, le cyanogène se décompose en nitrogène et en carbone. Si l'on fait arriver un courant de ce gaz sur de l'oxyde cuivrique chauffé au rouge, le cuivre se sépare et il se forme un mélange gazeux qui est constitué par 2 volumes d'acide carbonique et 4 volume de nitrogène. Le cyanogène est combustible et brûle avec une flamme rouge pourpre. Pour brûler 1 volume de cyanogène, il faut employer 2 volumes d'oxygène; on obtient alors 3 volumes d'un gaz composé de 2 volumes d'acide carbonique, et 1 volume de nitrogène.

4

(1) Par l'action de la chaleur, il y a toujours une petite quantité de cyanogène transformée en un corps amorphe brun noirâtre, qui est constitué par du nitrogène et du carbone dans les mêmes proportions que le cyanogène, et qui se change en ce gaz à la chaleur rouge. On a nommé ce corps *paracyanogène*, il semble que c'est sous cette forme que se trouve le nitrogène dans le charbon animal.

Le cyanogène se compose donc de :

	vol.	Eq.	Comp. cent.
Carbone	1	2	46,2
Nitrogène	1	1	53,8
1 C <sup>2</sup> N ou Gy = 325			100,0

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE.

Le cyanogène a cela de remarquable que, bien que corps composé, il se comporte avec les corps simples comme un corps simple tout à fait analogue au chlore; il se combine avec la plupart d'entre eux.

Avec l'oxygène le cyanogène forme l'acide cyanique (V. Acides).

Avec l'hydrogène, il constitue le cyanide hydrique, connu sous le nom d'acide prussique. C'est l'un des poisons les plus violents qu'on connaisse. Il entre également en combinaison avec le soufre (V. Acides).

Chloride cyanique. — Si l'on fait passer du chlore gazeux sur du cyanure mercurique humecté ou dissous dans l'eau, il se forme du chlorure mercurique et du chloride cyanique qui est un gaz incolore, très-vénéneux, d'une odeur forte, insupportable, et qui attaque les yeux; p. s. = 2,424. A — 18°, il se condense en cristaux incolores, qui, à — 15°, se transforment en un liquide, dont le point d'ébullition est — 12°. L'eau dissout une grande quantité de ce gaz sans le décomposer.

Si l'on verse du cyanide hydrique liquide dans un vase rempli de chlore sec, et qu'on expose le mélange aux rayons solaires, il se produit du chloride hydrique gazeux et un chloride cyanique qui est un corps solide, cristallisant en prismes, doué d'une odeur très-prononcée rappelant celle des souris; il fond à + 140° et se sublime à + 190°. L'eau bouillante le décompose en chloride hydrique gazeux et en acide cyanurique (V. Acide cyanurique).

Ces deux chlorides cyaniques ont absolument la même composition centésimale. Il résulte du poids spécifique du chloride gazeux que ce corps est formé de 1  $\frac{1}{2}$  vol. de chlore et de  $\frac{1}{2}$  vol. de cyanogène, et par conséquent de 1 équiv. de chlore et de 1 équiv. de cyanogène = Gy Gl.

Mais comme le poids spécifique de la vapeur du chloride solide est

5



égale à 6,39, c'est-à-dire, triple de celle du chloride gazeux, il en résulte que 1 équiv. du premier renferme une quantité triple des éléments du second; d'où la formule  $Gy^3$  Gl<sup>3</sup> (Cf, p. 30, § 34).

Bromide cyanique. Gy Br. — Cristaux incolores, volatils, doués d'une forte odeur.

Iodide cyanique. GyI. — Prismes déliés, blancs, soyeux, doués d'une forte odeur; très-volatils. On l'obtient par l'action d'une chaleur modérée sur un mélange de cyanure mercurique et d'iode.

Le cyanogène s'unit aussi à la plupart des métaux : quelques-uns de ses composés ont reçu dans les arts des applications très-importantes.

Le cyanogène a été découvert en 1815 par Gay-Lussac.

## COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE.

Ces deux corps ne peuvent pas s'unir directement; le chlore est donc sans action sur le charbon chauffé au rouge blanc. Cependant on peut combiner ces deux corps en trois proportions, qui correspondent aux formules suivantes CGI,  $C^2GI^3$  et CGI<sup>2</sup>.

Le sesquichloride carboneux,  $C^2 Gl^3$ , prend naissance lorsqu'on fait passer à la température de l'ébullition, un courant de chlore dans le composé de gaz oléfiant et de chlore décrit à la page 62, ou bien lorsqu'on abandonne ce même composé à l'action des rayons solaires dans une atmosphère de chlore, dans un flacon rempli de ce gaz, par exemple. Dans les deux cas, il se transforme en sesquichloride carboneux solide et cristallin, en même temps qu'il y a production de chloride hydrique.

Le sesquichloride carboneux possède une odeur de camphre; il fond à 160°, bout à 180° et sa vapeur se condense en cristaux incolores et brillants. On peut aussi l'obtenir bien cristallisé à l'aide de sa dissolution dans l'alcool. Il est insoluble dans l'eau.

Chloride carboneux, CGI. On l'obtient en même temps que du chlore gazeux en faisant passer la vapeur du précédent dans un tube chauffé au rouge; c'est un liquide incolore, volatil, plus lourd que l'eau au fond de laquelle il se précipite.

Chloride carbonique, CGl<sup>2</sup>. Il se produit en même temps que du chlorure de soufre, lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge



un mélange de sulfide carbonique et de chlore. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, d'une densité = 1,56. Il bout à 77°; il n'est pas miscible à l'eau.

Voir la Chimie organique, pour les autres modes de formation et les relations de ces corps.

On ne connaît pas encore de combinaisons du carbone avec le brome, l'iode, le fluor, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

#### 15. BORE.

Etat naturel. — Peu répandu; seulement oxydé à l'état d'acide borique; on ne le rencontre que dans le règne minéral.

**Propriété.** — Comme le carbone, le bore peut affecter deux états allotropiques : sous l'un, il forme des cristaux transparents octaëdriques carrés, dont la couleur varie du brun au jaune pâle ; leur éclat et leur dureté égalent ceux du diamant; p. s. = 2,68; sous l'autre, il est en cristaux d'une autre forme, complétement opaques, d'un éclat semimétallique et qui présentent beaucoup d'analogie avec le graphite, mais qui possèdent un reflet rouge-cuivre. On peut aussi l'obtenir tout à fait amorphe; c'est alors une poudre noire dépourvue d'éclat.

**Préparation.** — Le bore transparent se produit lorsqu'on fond de l'acide borique avec de l'aluminium au rouge blanc le plus intense. Le bore graphitoïde s'obtient en décomposant le chloride borique par l'aluminium en fusion; on prépare le bore amorphe en chauffant du fluoborate potassique ou de l'acide borique avec du sodium.

#### COMBINAISONS.

On en connaît peu; la plus remarquable est celle que le bore forme avec l'oxygène, l'acide borique, BO<sup>3</sup>, qui se produit lorsqu'on brûle du bore dans l'oxygène, et qu'on rencontre tout formé, notamment à l'état de *borax* (borate sodique) ou isolé dans certains volcans et dans certaines eaux minérales (V. Acides).

L'affinité du bore pour l'oxygène est plus grande que celle de ce gaz pour le carbone, aussi ne peut-on pas réduire l'acide borique par le charbon ; le bore, au contraire, réduit le carbone de l'acide carbonique lorsqu'on le chauffe au rouge avec des carbonates.

Chloride boreux,  $BCl^3$ , liquide incolore, mobile, transparent; p. s. 1,35; bout à + 17°. On le prépare des deux manières, soit à l'aide du bore et du chlore, soit avec le bore et le chloride hydrique, en chauffant le bore dans un courant de l'un de ces deux gaz.

Avec le fluor, le bore forme un composé gazeux qui répand d'épais nuages dans l'air, et qui se décompose au contact de l'eau en acide borique et en fluoride hydrique.

Avec le nitrogène, le bore forme un composé blanc, amorphe, fixe, qui, chauffé dans l'air, répand une vive lumière verte phosphorescente (V. Ammoniaque).

#### **16. SILICIUM.**

**Etat naturel.** — Après l'oxygène, c'est le corps le plus abondamment répandu dans la nature : il n'existe cependant qu'oxydé à l'état d'acide silicique, qui constitue la plus grande partie des roches de notre planète.

**Propriétés.** — On peut obtenir le silicium amorphe et cristallisé. Amorphe, c'est une poudre brune dépourvue d'éclat : cristallisé, il est doué de l'éclat métallique et présente beaucoup d'analogie avec le graphite ; il constitue des octaèdres réguliers ou des tables cristallines brillantes, dont la densité est 2,490. Il fond à une haute température. Bon conducteur de l'électricité ; incombustible, même dans l'oxygène.

**Préparation.** — Le silicium amorphe se produit lorsqu'on chauffe du sodium dans du chloride ou du fluoride silicique gazeux. On obtient le silicium cristallisé en fondant ensemble du fluosilicate-potassique et de l'aluminium. Une partie de ce dernier se transforme en fluorure aluminico-potassique fondu, et l'autre s'empare du silicium réduit avec lequel il fond en un culot métallique, qui, dissous dans le chloride hydrique, laisse à l'état insoluble du silicium cristallisé. On peut aussi préparer le silicium cristallisé en fondant de l'aluminium dans un courant de chloride silicique gazeux; le chlorure aluminique qui se forme se volatilise. Par réduction, on ne peut extraire le silicium de l'acide silicique, ni par le charbon, ni par l'aluminium.

#### SILICIUM.

#### COMBINAISONS.

Le silicium forme avec l'oxygène deux combinaisons : l'acide silicique, Si O<sup>3</sup>, et un oxyde, Si<sup>2</sup> O<sup>3</sup> + 2 HO (V. Acides).

Siliciure hydrique, Si H (hydrogène silicié). Gaz incolore spontanément inflammable à l'air, dans lequel il brûle avec une flamme blanche éclairante. Conduit à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose en silicium amorphe et en hydrogène. Il prend naissance lorsqu'on fait passer dans une dissolution de chlorure sodique un courant électrique, conduit au travers d'un barreau d'aluminium renfermant du silicium.

Sulfide silicique, Si S<sup>3</sup>. Il se produit lorsqu'on chauffe au rouge du silicium amorphe dans de la vapeur de soufre : on l'obtient plus facilement en portant au rouge blanc de l'acide silicique dans la vapeur du sulfide carbonique.

Le sulfide silicique constitue des aiguilles déliées cristallines trèsblanches, qui se subliment au rouge. Il se décompose instantanément au contact de l'eau en sulfide hydrique et en acide silicique gélatineux.

Chloride silicique, Si Cl<sup>3</sup>. Il se produit avec dégagement de lumière et de chaleur, lorsqu'on chauffe du silicium cristallisé dans un courant de chlore sec; le moyen le plus facile de l'obtenir consiste à chauffer au rouge dans du chlore sec un mélange d'acide silicique pulvérisé et de charbon. Liquide incolore, limpide, fumant; p. s. 4,523; bout à 59°; il est décomposé instantanément par l'eau, avec dégagement de chaleur, en chloride hydrique et en acide silicique gélatineux.

Sesquichloride silicique, Si<sup>2</sup> Gl<sup>5</sup> + 2 H Cl. On l'obtient en chauffant à une douce chaleur du silicium dans du chloride hydrique. C'est un liquide incolore, fumant, qui bout à 42°, et se décompose par l'action de l'eau en chloride hydrique et en oxyde siliceux blanc. La vapeur de ce chlorure mélangée à de l'oxygène et enflammée produit une violente explosion et se décompose en Si O<sup>5</sup>, Si Gl<sup>3</sup> et HCl. Dégagé à travers un tube chauffé au rouge il se décompose en Si Cl<sup>3</sup>, en HGl et en silicium amorphe.

#### SILICIUM.

#### COMBINAISONS DU BROME ET DU SILICIUM.

Le bromide, SiBr<sup>3</sup>, et le sesquibromide Si<sup>2</sup> Br<sup>3</sup> + 2 HBr ont beaucoup d'analogie avec les composés correspondants du chlore. Ils s'obtiennent et se comportent de la même manière.

COMBINAISONS DE L'IODE ET DU SILICIUM.

L'iodide, Si I<sup>3</sup> n'est pas connu. Le sesquiiodide, Si<sup>2</sup> I<sup>3</sup> + 2 HI est solide, rouge foncé, très-fusible et volatil. Il répand des fumées à l'air et s'y transforme en oxyde blanc.

Fluoride silicique, Si $\mathbf{F}^3$ . Gaz incolore, fumant à l'air, d'une odeur acide suffocante, d'une densité de 3,574. Il peut être liquéfié sous l'action simultanée d'un froid de — 105°, et d'une pression de neuf atmosphères. L'eau en dissout une très-grande quantité; mais il y a décomposition (V. Fluoride hydrique).

Le fluoride silicique gazeux se dégage facilement sous l'influence de la chaleur, d'un mélange de parties égales de sable pur (acide silicique`, de spath fluor pulvérisé (fluorure calcique), et de 6 p. d'acide sulfurique. Le fluorure calcique est alors transformé en sulfate calcique.

Le silicium amorphe a été isolé pour la première fois par Berzélius en 1824, et le silicium cristallisé a été découvert en 1855, par H. Sainte-Claire Deville.

# COMBINAISONS DES MÉTALLOÏDES AVEC L'OXYGÈNE, L'HYDROGÈNE ET LE SOUFRE.

### 1. Oxacides et oxydes.

La plupart des combinaisons des métalloïdes avec l'oxygène sont des acides. Les acides présentent les caractères généraux suivants :

1º Ils ont une saveur acide.

2° Ils sont doués de la propriété de rougir les couleurs végétales bleues, notamment celle de tournesol.

3° Ils peuvent s'unir aux oxydes non acides ou basiques, pour former des sels. Cette dernière propriété est la plus caractéristique, car les deux premières peuvent souvent manquer complétement, comme cela a lieu pour l'acide silicique, et manquent aussi toujours quand l'acide est insoluble dans l'eau.

Le corps qui forme un acide avec l'oxygène s'appelle radical de l'acide. Il y a donc deux classes d'oxacides; les acides à radical simple et les acides à radical composé. Les premiers sont formés par les métalloïdes et quelques métaux. Ex. : acide sulfurique, acide phosphorique. Aux acides à radical composé appartient l'acide cyanique; le plus grand nombre des autres acides de ce groupe sont d'origine organique et résultent de la combinaison de l'oxygène avec un radical composé de carbone et d'hydrogène. Ex : acide citrique, acide acétique, et tous les autres acides dits végétaux.

La plupart des acides, lorsqu'ils se combinent avec les bases pour former des sels, sont unis chimiquement à une quantité déterminée d'eau, qu'on ne peut leur enlever sans combiner l'acide avec une autre base; quelques-uns ne peuvent pas être obtenus à l'état anhydre.

On appelle acides *hydratés*, ceux qui sont combinés avec l'eau et dans lesquels cette eau joue le rôle d'un oxyde basique uni à l'acide; il ne faut pas la confondre avec l'eau dont on peut, dans des proportions

#### ACIDES DU SOUFRE.

arbitraires, étendre l'acide pour l'affaiblir et dont on peut à volonté le priver.

Lorsque les acides se combinent avec les bases pour former des sels, chaque base s'unit, dans la plupart des cas, avec un atome d'acide pour chaque atome d'oxygène qu'elle contient. Dans la règle, un atome d'acide se combine avec un de base. Certains acides, en petit nombre, s'associent toujours à 2 et même à 3 atomes de base. On les nomme acides polybasiques (bi- ou tri-basiques).

Par capacité de saturation d'un acide, on entend le nombre qui exprime la quantité d'oxygène existant dans la quantité de base nécessaire pour opérer la saturation de 100 parties en poids de cet acide. Par exemple, la capacité de saturation de l'acide sulfurique qui renferme 3 atomes d'oxygène est égale à 20 ou  $\frac{1}{5}$  de son oxygène; celle de l'acide nitrique qui renferme 5 atomes d'oxygène, égale 14,75 ou  $\frac{1}{5}$  de l'oxygène avec lequel il est combiné.

La quantité d'oxygène contenue dans les différentes bases qui neutralisent un même poids d'acide est donc partout la même.

On peut évaluer la quantité d'oxygène que contient une base, d'après la capacité de saturation de l'acide, lorsqu'on n'a pu la déterminer directement.

Le même corps peut souvent former plusieurs acides, en s'unissant à différentes quantités d'oxygène. On n'a pas encore adopté de dénomination bien arrêtée pour chacun de ces degrés d'acidité; en étudiant les acides suivants, on verra la dénomination qu'on donne aux acides uniques.

OXACIDES A RADICAL SIMPLE.

### I. Acides du soufre.

Le soufre s'unit à l'oxygène en 7 proportions pour former 7 acides, qui, d'après le chiffre de l'atome radical, sont désignés par les noms suivants : acides monothionique, dithionique, trithionique, tétrathionique pentathionique. On est encore incertain si l'on doit considérer comme acides proprement dits, les cinq acides dans la composition desquels entre plus d'un atome de soufre.

72

Manufacture of the local division of the loc

### 1. Acide sulfurique.

(Acide monothionique.)

 $\ddot{S} = 500.$ 

Il se présente en grande quantité dans la nature, mais toujours combiné aux bases. Par ex. : dans le gypse, le spath pesant et les autres sulfates. On le fabrique en très-grande quantité, en raison de ses applications importantes dans les arts; c'est le plus énergique de tous les acides, ce qui fait qu'on l'emploie pour la préparation de la plupart des autres acides.

L'acide sulfurique ne s'obtient pas immédiatement par la combustion du soufre; cette opération ne produit que de l'acide sulfureux. On le prépare à l'aide de deux procédés qui donnent deux sortes d'acides, l'acide fumant, et celui qui ne l'est pas.

a) ACIDE SULFURIQUE FUMANT, huile de vitriol de Nordhausen.

**Extraction.** — Lorsqu'on grille à l'air libre les pyrites sulfureuses, (sulfure ferreux), il se produit du sulfate ferreux qu'on sépare à l'aide de l'eau, et qui donne par cristallisation du vitriol de fer. A l'aide de la chaleur, on prive ce sel de la plus grande partie de son eau de cristallisation, on le soumet ensuite à la distillation dans des cornues en terre chauffées au rouge; la moitié de l'acide sulfurique se dégage sous la forme d'huile de vitriol fumante, et l'autre moitié sous celle de gaz acide sulfureux. Il reste dans les cornues de l'oxide ferrique.

**Propriétés.** — Liquide d'une couleur brune plus ou moins foncée, d'une densité de 4,854, fumant très-fortement à l'air; il produit au contact de l'eau une forte élévation de température. C'est une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans de l'acide hydraté. Comme le premier de ces acides est très-volatil, il tend constamment à se séparer du second et à se transformer en vapeurs, qui, en s'unissant à l'humidité de l'air, produisent des fumées blanches d'acide sulfurique hydraté.

Refroidi jusqu'à 0°, il laisse déposer des cristaux constitués par 2 atomes d'acide sulfurique et 1 atome d'eau, et qui, sous l'influence de la chaleur, se décomposent en acide hydraté ordinaire et en acide anhydre. b) ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. — On l'obtient en soumettant l'acide fumant de Nordhausen à l'action d'une douce chaleur, dans une cornue munie d'un récipient.

L'acide anhydre distille sous forme d'un liquide incolore qui se rend dans le récipient refroidi, où il se prend en un corps solide d'un blanc de neige, se présentant sous l'aspect de très-belles aiguilles soyeuses et cristallines. Il reste dans la cornue de l'acide hydraté non fumant.

L'acide anhydre répand dans l'air d'épaisses vapeurs blanches et se transforme bientôt en acide hydraté. Il fond à 25° et bout entre 30° et 35°. Projeté dans l'eau, il produit une forte élévation de température accompagnée d'une espèce d'explosion. Si l'on fait passer la vapeur de cet acide dans un tube chauffé au rouge, il se décompose en oxygène et en acide sulfureux, dont les volumes sont entre eux comme 1 : 2. Ses combinaisons avec les bases puissantes sont, au contraire, des corps fixes. De la chaux chauffée dans ce gaz l'absorbe, en devenant incandescente et se transforme en sulfate calcique.

c) ACIDE SULFURIQUE HYDRATE, acide sulfurique anglais, acide sulfurique ordinaire, huile de vitriol. C'est la forme la plus commune de l'acide sulfurique, celle sous laquelle il est employé et fabriqué dans tous les pays.

**Propriétés.** — Liquide incolore, peu fluide, non fumant; p. s. 1,843; inodore. Il bout à + 326° et se solidifie à - 34°. Il détruit la plupart des tissus végétaux ou animaux, les noircit ou les dissout; de là vient le danger d'en laisser tomber sur la peau ou sur les vêtements; de là aussi la coloration noire de cet acide dans lequel sont tombés de la poussière ou du liége.

Il absorbe rapidement l'humidité de l'air en quantité telle qu'après un temps plus ou moins long, l'eau absorbée peut peser jusqu'à plusieurs fois le poids de l'acide. Il produit, lorsqu'on le mêle à l'eau, une chaleur suffisante pour amener l'ébullition ou la projection du liquide, ce qui tient à la combinaison de l'acide avec de nouvelles parties d'eau.

En mélangeant 100 parties d'acide avec 18,4 parties d'eau (c'est-àdire, justement autant qu'il en contient déjà), on obtient un acide d'une densité de 1,78, qui, à  $+4^{\circ}$ , se solidifie en cristaux incolores.

A mesure que l'on augmente la proportion d'eau, le poids spécifique du mélange diminue, et son point d'ébullition s'abaisse. Mais on peut,

A DESCRIPTION OF A DESC

par l'action du calorique, volatiliser de nouveau toute l'eau ajoutée, jusqu'à ce que l'acide reprenne sa densité de 1,84 et que son point d'ébullition s'élève à + 326°; il distille alors avec son eau de constitution, dont on ne peut le priver par aucune voie immédiate.

L'acide sulfurique hydraté a pour composition :

		En centièmes.
1 atome d'acide sulfurique	500,0	81,6
1 atome d'eau	112,5	18,4
н́з	= 612,5	100,0

L'acide sulfurique anhydre est composé de :

		En centièmes.
i atome de soufre	200	40
3 atomes d'oxygène	300	60

Equiv. de l'acide sulfurique anhydre,  $\ddot{\mathbf{S}}_{,} = 500$ 

A l'état gazeux, il est constitué par deux volumes d'acide sulfureux et un volume d'oxygène. Dans les sulfates neutres, l'acide contient donc trois fois autant d'oxygène que la base.

**Préparation.** — Cette préparation se fait par l'oxydation de l'acide sulfureux, opérée en mettant ce gaz en contact avec de la vapeur d'eau et de la vapeur d'acide nitrique, qui cède une partie de son oxygène à l'acide sulfureux. Cette opération s'effectue dans de grandes salles à parois de plomb (chambres de plomb). On prépare l'acide sulfureux en brûlant dans un fourneau attenant aux chambres de plomb du soufre ou des pyrites sulfureuses. On évapore ensuite l'excès d'eau que renferme l'acide très-étendu qui se rassemble sur le sol de la chambre (Voyez plus loin Oxyde nitrique).

L'acide du commerce ainsi obtenu est toujours rendu impur par différentes substances, telles que sulfate plombique, acide arsénieux, etc. On le purifie par distillation.

### 2. Acide sulfureux.

(Acide monothioneux.)

$$\ddot{S} = 400.$$

**Propriétés.** — Gaz incolore, doué de l'odeur suffocante du soufre en combustion ; p. s. 2,247.

Soumis à une pression de trois atmosphères, ou dégagé à travers un tube refroidi à — 18°, il forme un liquide mobile, incolore, qui bout à — 10°, et produit, en se vaporisant, un froid de — 50 à — 60°. A — 75°, il devient solide et cristallise. Son poids spécifique est alors 1,49.

On peut également obtenir l'acide sulfureux liquide en mettant en contact dans un tube scellé à la lampe deux équivalents d'acide sulfurique anhydre et un équivalent de soufre pulvérisé et sec. Dans l'espace de quelques jours, ils se transforment entièrement en acide sulfureux liquide.

L'acide sulfureux gazeux n'est pas décomposable, même à la plus forte chaleur; mêlé à de l'oxygène sec, il ne passe pas à un degré d'oxydation supérieur, à moins qu'on ne le mette en contact avec de l'éponge de platine chauffée, qui le transforme aussitôt en acide sulfurique anhydre.

Les oxydes cuivrique, ferrique et chromique chauffés produisent le même effet. Ce gaz est absorbé instantanément par l'hyperoxyde plombique qui devient incandescent et se transforme en sulfate plombique, qui est blanc.

L'eau absorbe 30 fois son volume d'acide sulfureux; cette dissolution a une saveur caractéristique et repoussante, et possède au plus haut degré l'odeur du soufre en combustion. Au contact de l'air, elle se transforme peu à peu en acide sulfurique.

L'acide sulfureux a la propriété de blanchir certains tissus végétaux et animaux, de là l'application qu'on fait du soufre en combustion au blanchiment des laines et des soies dans la teinturerie (*Soufrage*).

**Préparation.** — 1. Par la combustion du soufre dans l'air ou dans l'oxygène pur. Comme l'acide sulfureux gazeux renferme, pour un

volume, 1 vol. d'oxygène, l'oxygène ne devrait pas changer de volume dans cette opération; il y a cependant une petite diminution de volume, parce que l'acide sulfureux gazeux, comme tous les gaz facilement compressibles, subit de la part de l'air atmosphérique une condensation plus considérable que l'oxygène.

2. En chauffant un mélange de 6 parties d'hyperoxyde manganique et 1 partie de soufre.

3. En faisant agir à chaud de l'acide sulfurique sur du cuivre, qui décompose, par suite de cette action, la moitié de l'acide sulfurique pour passer à l'état de sulfate cuivrique; ou enfin, en chauffant l'acide sulfurique avec du charbon, qui passe à l'état d'acide carbonique.

Dans ses sels, la base renferme moitié moins d'oxygène que l'acide. Mis en contact avec presque tous les autres acides, ces sels dégagent de l'acide sulfureux.

### 3. Acide hyposulfurique.

(Acide dithionique.)

<sup>....</sup> **\$** = 900.

**Propriétés.** — Connu seulement à l'état hydraté, sous forme d'un liquide inodore, acide, se décomposant par la chaleur en acide sulfureux et en acide sulfurique.

Il a une composition telle qu'on peut le considérer comme une combinaison d'un atome d'acide sulfurique avec un atome d'acide sulfureux. Dans ses sels neutres, il renferme 5 fois autant d'oxygène que la base. Chauffés, ces sels se décomposent en sulfates et en acide sulfureux libre.

**Préparation.** — L'acide hyposulfurique se produit lorsqu'on fait arriver de l'acide sulfureux gazeux sur de l'hyperoxyde manganique pulvérisé, et mis en suspension dans de l'eau froide; un atome d'hyperoxyde s'empare de deux atomes d'acide sulfureux, avec lequel il forme de l'hyposulfate manganeux soluble dans l'eau.

Dans l'eau chaude, l'hyperoxyde manganique ne s'unit qu'à un atome d'acide sulfureux, et se dissout à l'état de sulfate manganeux.

### 4. Acide hyposulfureux.

(Acide dithioneux.)

$$\ddot{s} = 600.$$

On ne le connaît que combiné avec les bases; séparé de ces dernières, il se décompose aussitôt en soufre et en acide sulfureux. Il se produit, lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfite iodique avec du soufre en fleurs, ou bien lorsqu'on dissout du zinc dans l'acide sulfureux liquide, ce qui a lieu sans dégagement de gaz. 3 atomes d'acide sulfureux abandonnent  $\frac{1}{3}$  de leur oxygène à 2 atomes de zinc, avec lesquels ils produisent 1 atome d'hyposulfite et 1 atome de sulfite zinciques.

Dans les hyposulfites, la base contient moitié moins d'oxygène que l'acide. Ils sont caractérisés par leur décomposition en soufre et en acide sulfureux qu'occasionnent les acides versés dans leur dissolution.

### 5. 6. 7. Acides Trithionique, Tétrathionique, Pentathionique.

L'acide Trithionique, S<sup>3</sup> O<sup>3</sup>, prend naissance l'orqu'on fait digérer pendant longtemps, du soufre en fleurs dans une dissolution concentrée de bisulfite potassique, qui passe alors à l'état de trithionate potassique cristallisable.

L'acide Tétrathionique, S<sup>4</sup> O<sup>5</sup>, s'obtient en dissolvant jusqu'à saturation de l'iode dans de l'hyposulfite sodique. Deux équivalents en poids de ce sel, donnent 1 équiv. d'iodure et 1 équiv. de tétrathionate sodique.

On obtient l'acide Pentathionique,  $S^5$  O<sup>5</sup>, en même temps qu'un dépôt de soufre, en faisant passer un courant de sulfide hydrique dans une dissolution saturée d'acide sulfureux. Cet acide est isomère de l'acide hyposulfureux.

78

<u>د</u>.



### II. Acides du Sélénium et du Tellure.

On ne connaît que deux degrés d'oxydation de ces corps. Ces oxacides correspondent à l'acide sulfurique et à l'acide sulfureux.

L'acide sélénique, Se, hydraté, ressemble beaucoup à l'acide sulfurique concentré; c'est un liquide très-acide et dense. Ses sels sont isomorphes avec les sulfates correspondants. L'acide sulfureux ne le décompose pas. Chauffé avec le chloride hydrique, il se transforme en acide sélénieux avec dégagement de chlore.

L'acide sélénieux, Se, résulte de la combustion du sélénium dans l'air et de sa dissolution dans l'acide nitrique. Il cristallise en prismes > incolores, et pouvant se sublimer; il est soluble dans l'eau. Dans cette dissolution, il est décomposé par l'acide sulfureux, et laisse alors déposer du sélénium rouge cinabre.

Acide tellurique, Te; on l'obtient sous deux états; sous l'un, il est soluble dans l'eau et cristallisable; sous l'autre, il forme une masse jaune insoluble dans l'eau.

L'acide tellureux, Te, résulte de la combustion du tellure dans l'air; il est incolore, insoluble dans l'eau et très-fusible.

L'acide sulfureux précipite le tellure de sa dissolution dans le chloride hydrique sous la forme d'une poudre gris-foncé.

### III. Acides et Oxydes du Nitrogène.

Le nitrogène forme avec l'oxygène 4 combinaisons : 2 acides, les acides nitrique et nitreux; 2 oxydes gazeux, l'oxyde nitrique et l'oxyde nitreux, dans lesquels les volumes d'oxygène sont entre eux comme 5:3:2:1.

Aucun de ces composés ne s'obtient directement.

(Voir l'article Ammoniaque pour l'oxydation du nitrogène.)

### 1. Acide nitrique.

**Propriétés.** — L'acide anhydre qu'on prépare en faisant agir du chlore sec sur du nitrate argentique à la température de + 50°, cristallise en prismes incolores, très-volatils, fusibles à une base température et qui se décomposent facilement.

L'acide hydraté est un liquide incolore, d'une odeur caractéristique, très-corrosif et fumant; p. s. 1,521. Il colore la peau en jaune et détruit toutes les matières organiques; il bout à + 86°; il renferme 14,25 p. 0/0 ou 1 équiv. d'eau. Il attire l'humidité de l'air; on peut le mêler en toutes proportions avec l'eau, ce qui élève son point d'ébullition. Celui qui bout à + 120° renferme 5 atomes d'eau pour 1 d'acide.

L'acide nitrique est l'un des acides les plus énergiques; malgré cela, il est facilement décomposable. Si l'on essaye de lui enlever son eau de constitution, à l'aide, par exemple, de l'acide sulfurique, il se décompose en oxygène et en vapeurs rouge orangé.

Les rayons solaires opèrent la même décomposition, seulement d'une manière progressive, ce qui fait que l'acide incolore, exposé à la lumière solaire, devient jaune. A une chaleur plus forte, il est décomposé en oxygène, en nitrogène et en eau. Cette facilité avec laquelle il se décompose lui donne la propriété d'oxyder la plupart des corps oxydables, le soufre et le phosphore, par exemple, qu'il transforme en acides sulfurique et phosphorique et celle de dissoudre beaucoup de métaux, d'où le fréquent usage qu'on en fait pour oxyder les corps par voie humide. En cédant une partie de son oxygène aux métaux, il est réduit, la plupart du temps, en oxyde nitrique, qui se dégage sous forme de gaz, tandis que les oxydes métalliques produits s'unissent à une autre partie d'acide non décomposé pour former un sel.

### ACIDES ET OXYDES DU NITROGÈNE.

L'acide nitrique est composé de :

		En centièmes.
Nitrogène 1 équiv.	175	25,92
Oxygène 5 équiv.	500	74,08
Equivalent de l'acide nitrique, $\ddot{\ddot{N}}$ ,	675	100,00
Equivalent de H 🕺	787,5	

Dans les nitrates neutres, l'acide renferme donc 5 fois plus d'oxygène que la base. Les nitrates *fusent* sur les charbons ardents.

**Préparation.** — Par la distillation de 1 équiv., ou 100 parties en poids de nitre (*nitrate potassique*), avec 2 équiv., ou 97 parties d'acide sulfurique concentré. C'est de là que lui vient son nom. L'acide obtenu est incolore ou légèrement coloré en jaune, et possède les propriétés indiquées plus haut. Le résidu des cornues est du sulfate acide, ou bisulfate potassique, parce que 97 parties d'acide sulfurique représentent deux fois autant d'acide qu'en exige la saturation de l'oxyde potassique, c'est-à-dire, deux fois autant qu'il en faut pour produire du sulfate potassique neutre.

Cependant cette proportion est nécessaire pour que la totalité de l'acide nitrique soit déplacée; car si on ne prend qu'un atome ou  $48 \frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique, il reste au commencement de l'opération moitié du salpêtre non décomposée, tout l'acide sulfurique se portant sur l'oxyde potassique de l'autre moitié pour former un sel acide, dont l'acide libre ne réagit sur le nitrate potassique non encore décomposé qu'à une température très-élevée et suffisante pour amener la décomposition d'une grande partie de l'acide nitrique en oxygène et en vapeur rouge de nitrate d'oxyde nitrique, qui, en définitive, reste en dissolution dans l'acide nitrique, et le colore en rouge jaune foncé. Cet acide coloré répand des vapeurs rouge orangé et devient, par son mélange avec l'eau, vert, bleu et incolore. On peut l'obtenir incolore en le faisant bouillir.

L'eau forte est de l'acide nitrique impur et étendu d'eau.

L'acide nitrique a reçu d'importantes applications dans les arts et dans l'industrie; aussi le fabrique-t-on en grand.

2. Acide nitreux.

**Préparation.** — L'acide nitreux résulte du mélange de 4 volumes d'oxyde nitrique avec 1 volume d'oxygène; on l'obtient également en décomposant la fécule par de l'acide nitrique chaud. Il faut refroidir les vapeurs rouges qu'il dégage pour les condenser.

**Propriétés.** — Liquide bleu foncé, éminemment volatil; il produit un gaz jaune rougeâtre foncé, d'une odeur forte et particulière. Il se décompose partiellement au contact de l'eau en oxyde nitrique et en acide nitrique.

On peut obtenir les nitrites en chauffant à une douce chaleur certains nitrates, le salpêtre, par exemple, qui dégage de l'oxygène et se transforme en nitrite potassique; mis en présence des autres acides, les nitrites dégagent des vapeurs rutilantes.

> 3. Oxyde nitrique.  $\ddot{N} = 375$ .

**Préparation.** — En dissolvant du cuivre, de l'argent ou du mercure, etc., dans de l'acide nitrique étendu;  $\frac{1}{4}$  de l'acide se transforme en oxyde nitrique et le métal passe à l'état de nitrate.

**Propriétés.** — Gaz permanent, incolore, peu soluble dans l'eau; caractérisé par la propriété de former dans l'air ou avec l'oxygène pur des vapeurs orangé foncé, et par conséquent de passer à un état supérieur d'oxydation à la température ordinaire et par son contact immédiat avec les fluides que nous venons de citer. Ils se dissout dans les sels ferreux qu'il colore en brun foncé.

Les charbons incandescents et le phosphore enflammé continuent à brûler dans ce gaz presque aussi vivement que dans l'oxygène. Certains métaux, chauffés dans ce gaz, s'oxydent et mettent en liberté un demivolume de nitrogène.

### ACIDES ET OXYDES DU NITROGÈNE.

La composition de ce gaz est la suivante :

	Vol.	Dens.	Eq.	Comp. cent.
Nitrogène.	$\frac{1}{2}$	0,486	1	46, 6.
Oxygène.	$\frac{1}{2}$	0,552	2	53, 4.
	1	1,038 <del>N</del> =	= 375	100, 0.

Si l'on mélange 2 parties en volume d'oxyde nitrique avec 1 p. d'oxygène, ces deux gaz se combinent pour former une vapeur orangé foncé qui, refroidie à - 9°, se condense en cristaux incolores et forme à la température ordinaire un liquide jaune rougeâtre qui bout à + 22°. Comme ce composé renferme pour 1 vol de nitrogène 2 vol. d'oxygène, on peut le représenter par la formule NO<sup>4</sup> (acide hyponitrique). Mais ce corps ne se combine pas avec les bases sans se décomposer; en présence d'une petite quantité d'eau, il se transforme en acide nitrique et en acide nitreux. D'après cela il serait plus vraisemblable de le considérer, soit comme une combinaison d'acide nitrique et d'acide nitreux  $NO^3 + NO^5$ , soit comme une combinaison de 1 équiv. d'oxyde nitrique avec 2 équiv. d'acide nitrique, NO<sup>2</sup> 2 NO<sup>5</sup>. Ce composé existe dans l'acide nitrique rouge, fumant, dont on peut le séparer par une distillation à une douce chaleur en recueillant les vapeurs à l'aide d'un refroidissement considérable; l'acide redevient alors incolore. On obtient plus facilement ce composé en distillant à la chaleur rouge le nitrate plombique sec.

Si l'on fait arriver en même temps dans de l'acide sulfurique concentré de l'oxyde nitrique et de l'oxygène, ou si l'on amène simultanément dans l'air humide de l'oxyde nitrique et de l'acide sulfureux gazeux, il se produit un corps cristallisé, fusible qui est, selon toute apparence, une combinaison d'acide nitreux et d'acide sulfurique NO<sup>3</sup> + 2 SO<sup>3</sup>. L'eau décompose ce corps; l'acide sulfurique brut le renferme souvent.

L'acide nitrique se transforme par l'action de l'acide sulfureux en vapeurs rouges d'acide hyponitrique et en acide sulfurique ; l'acide hyponitrique au contact de l'eau se change en acide nitrique et en oxyde nitrique qui forme de nouveau des vapeurs rouges au contact de l'air. C'est sur ces réactions que repose la préparation dans les arts de l'acide sulfurique à l'aide d'acide sulfureux, d'acide nitrique et de vapeur d'eau.

#### ACIDES DU PHOSPHORE.

4. Oxyde nitreux.

 $\dot{N} = 275.$ 

**Préparation.** — On enlève de l'oxygène à l'oxyde nitrique à l'aide d'une dissolution de sulfite potassique; le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à chauffer le nitrate ammonique, sel cristallisé qui fond et se décompose en eau et en oxyde nitreux. Ce sel est formé de 1 éq. d'acide nitrique, 1 éq. d'eau et 1 éq. d'ammoniaque (= 1 éq. de nitrogène + 3 éq. d'hydrogène).

**Propriétés.** — Gaz incolore, très-peu odorant. p. s. 4,527, peu soluble dans l'eau; il se transforme sous une pression de 50 atmosphères en un liquide qui bout à —  $88^\circ$  et cristallise à — 105. Il ne forme pas de vapeurs rutilantes avec l'oxygène.

Les corps combustibles tels que le charbon, le soufre, le phosphore, le fer, qu'on y plonge enflammés ou incandescents y brûlent avec le même éclat que dans l'oxygène. Un mélange de ce gaz et d'hydrogène auquel on met le feu, brûle avec explosion. Si on le respire, il produit une ivresse particulière.

Quand on enlève à l'oxyde nitreux son oxygène, à l'aide d'un corps oxydable préalablement chauffé, il reste un volume de nitrogène égal au volume de gaz employé.

L'oxyde nitreux est donc composé de :

	Vol.	Dens.	Eq.	Comp. cent.
Nitrogène	1,0	0,972	1	63, 64.
Oxygène	0,5	0,552	1	36, 36.
Oxyde nitreu	1,0 x 1,0	1,524 N	= 275	100, 00.

# IV. Acides du phosphore.

Le phosphore forme trois acides :

L'acide phosphorique, l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux, dans lesquels il est uni à l'oxygène dans les rapports : 5 : 3 : 4.



÷

1. Acide phosphorique.

Etat naturel. — Très-répandu sous forme de phosphates, principalement à l'état de phosphate calcique.

**Préparation.** — 1. Par la combustion du phosphore dans l'air ou dans l'oxygène.

2. Par la dissolution du phosphore dans l'acide nitrique chaud ct dilué et par l'évaporation de la solution ainsi obtenue.

3. Par la dissolution du chloride phosphorique solide dans l'eau et l'évaporation.

4. Il est de beaucoup préférable de le retirer des os calcinés jusqu'au blanc (phosphate calcique); 3 parties de ces os réduits en poudre fine sont traitées par 2 parties d'acide sulfurique étendu avec 10 p. d'eau; on chauffe le mélange pendant plusieurs jours en l'agitant; on sépare par décantation le liquide acide du sulfate calcique qui s'est formé; on évapore; on chauffe le résidu au rouge sombre et l'on dissout la masse vitreuse ainsi obtenue dans l'eau chaude; on évapore de nouveau et l'on maintient pendant longtemps le résidu à la température de + 320° environ, puis on le reprend par l'eau.

Ces opérations ont volatilisé d'abord l'excès d'acide sulfurique et en second lieu précipité à l'état insoluble le phosphate magnésique que la liqueur contenait.

**Propriétés.** — L'acide anhydre obtenu par la combustion du phosphore est une substance blanche, spongieuse, qui semble volatile à une très-haute température, très-déliquescente à l'air et qui se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur.

L'acide obtenu par voie humide, après avoir été concentré jusqu'à un certain degré, se présente sous l'aspect d'un liquide sirupeux, trèsacide qui, évaporé davantage, abandonne un acide *hydraté*, qui fond à une température plus élevée et se change, par le refroidissement, en une masse vitreuse transparente.

Cet acide n'abandonne pas son eau, même au rouge, mais à cette température il commence à se volatiliser. Sa dissolution dans l'eau a

#### ACIDES DU PHOSPHORE.

une saveur franchement acide. Quand cet acide n'est pas pur et qu'il renferme des substances étrangères provenant des vases dans lesquels on l'a fondu, et qu'il a attaqués, comme c'est le cas, par exemple, après sa fusion dans des vases d'argile ou de verre, ou lorsqu'il retient de la chaux ou de la magnésie ce qui peut arriver, spécialement, lorsqu'on l'extrait des os; il n'est plus déliquescent après avoir été vitrifié et ne se dissout plus dans l'eau, que partiellement du moins. Cet acide phosphorique brut sert à l'extraction du phosphore.

Par voie humide, l'acide phosphorique est déplacé de ses combinaisons par les acides nitrique et sulfurique; mais au rouge, il déplace même l'acide sulfurique.

L'acide phosphorique a la propriété caractéristique d'affecter trois modifications isomériques (§ 35, p. 31), que l'on distingue les unes des autres, par les quantités de base qu'elles saturent, en acides monobi- et tri-basique. Aussi a-t-on soin de désigner ces trois espèces d'acides par autant de lettres.

a) Acide phosphorique (métaphosphorique). Il résulte de la combustion du phosphore. Dans sa combinaison avec l'eau, obtenue en évaporant une dissolution de cet acide, et en fondant à la chaleur rouge le résidu, l'oxygène de l'eau est à l'oxygène de l'acide comme 1 : 5. Ses sels contiennent pour 1 atome d'acide, 1 atome de base seulement. L'albumine et l'eau de baryte précipitent sa dissolution.

b) Acide phosphorique (pyrophosphorique). On l'obtient en chauffant le phosphate sodique (Na<sup>2</sup> $\dot{H}$  +  $\ddot{P}$ ), qui perd ainsi son équivalent d'eau basique, sans que le sel redissous dans l'eau reprenne cet équivalent. Ses sels contiennent 2 atomes de base. L'albumine et l'eau de baryte ne le précipitent pas. Il forme avec l'oxyde argentique un sel blanc insoluble (Ag<sup>2</sup> $\ddot{P}$ .)

c) Acide phosphorique. C'est l'acide ordinaire obtenu par vole humide. On peut préparer son hydrate cristallisé en évaporant sa dissolution jusqu'à consistance sirupeuse. Les cristaux très-déliquescents qu'on obtient ainsi renferment 3 atomes d'eau. Ses sels, qui peuvent s'obtenir par saturation immédiate, contiennent 3 atomes de base pour 1 d'acide; l'un des 3 atomes de base peut être souvent remplacé par 1 équivalent d'eau. L'albumine et la baryte ne précipitent pas cet acide. Il donne avec l'oxyde argentique un sel jaune insoluble ( $Ag^{s\ddot{P}}$ ). Les acides métaphosphorique a) et pyrophosphorique b), dissous dans l'eau, passent bientôt à l'état d'acide phosphorique c). (Voyez plus loin *Phosphate sodique*.)

Oxychloride phosphorique,  $\mathbb{P}Gl^{5}O^{2}$ . Il se produit lorsque le chloride phosphorique absorbe lentement l'humidité de l'air. On l'obtient plus sûrement par la distillation du chloride phosphorique avec moitié de son poids d'acide oxalique parfaitement débarrassé d'eau de cristallisation ( $C^{2}O^{3} + HO$ ); ces composés se décomposent alors en oxychloride, chloride hydrique, acide carbonique et oxyde carbonique. Ce liquide incolore, réfractant fortement la lumière, fumant, d'une odeur suffocante et d'une densité de 1, 7, se décompose en présence de l'eau en chloride hydrique et en acide phosphorique. On peut aussi le considérer

comme ayant pour composition :  $2\ddot{P} + 3PGl^{5}$ .

## 2. Acide phosphoreux.

₩ = 687,5.

**Préparation.** — En chauffant du phosphore en excès dans un courant lent d'air bien desséché. Lorsque le phosphore est exposé à l'air, à la température ordinaire, il dégage une faible lueur et se transforme en acide phosphoreux hydraté qui s'écoule sous forme d'un liquide acide qu'on peut recueillir. On peut l'obtenir plus facilement en décomposant par l'eau le chloride phosphoreux liquide.

**Propriétés.** — A l'état anhydre, c'est une substance blanche, pulvérülente, susceptible d'être sublimée, qui s'enflamme spontanément dans l'air, et passe en brûlant à l'état d'acide phosphorique.

L'acide phosphoreux hydraté est un liquide épais, acide, qui, évaporé avec soin à une chaleur modérée, se prend en une masse cristalline. Il n'abandonne pas son eau sous l'influence de la chaleur, mais se décompose en acide phosphorique et en phosphure hydrique gazeux qui se dégage. Il est vénéneux. Il s'oxyde à l'air et se transforme en acide phosphorique; le même phénomène a lieu aux dépens de certains oxydes métalliques, qui sont réduits alors à l'état de métal. C'est un acide tribasique. Ses sels renferment toujours de l'eau. Par l'action de la cha-

### ACIDES DE L'ARSENIC.

leur, ils dégagent du phosphure hydrique gazeux et se transforment en phosphates.

### 3. Acide hypophosphoreux.

 $\dot{P} = 487,5.$ 

Cet acide prend naissance en même temps que du phosphure hydrique gazeux, lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec de l'eau et de l'hydrate de baryte ou de chaux, opération qui donne un hypophosphite cristallisé. On ne connaît ce corps qu'hydraté, sous forme d'un liquide acide de consistance sirupeuse.

La chaleur le décompose en phosphure hydrique gazeux et en acide phosphorique. Il est monobasique, mais ses sels renferment tous 2 éq. d'eau, et se transforment en phosphates, sous l'influence de la chaleur, en même temps qu'ils dégagent du phosphure hydrique gazeux. Il agit comme corps réducteur avec plus d'énergie encore que l'acide phosphoreux.

# V. Acides de l'Arsenic.

On ne connaît que deux degrés d'oxydation de l'arsenic; ce sont deux acides correspondant aux deux acides les plus oxygénés du phosphore.

1. Acide arsénique.

$$\ddot{As} = 1437,5.$$

**Préparation.** — En chauffant l'arsenic ou l'acide arsénieux avec de l'acide nitrique concentré, ou en fondant l'un de ces corps avec du salpêtre. Dans le dernier cas, l'acide est combiné à la potasse.

**Propriétés.** — Masse blanche, pesante, se dissolvant lentement, mais en grande quantité dans l'eau. L'acide hydraté forme de gros cristaux très-déliquescents. L'acide anhydre fond au rouge naissant; à une température plus élevée, il se décompose en oxygène et en acide arsé-

nieux. L'acide sulfureux versé dans sa dissolution le réduit en acide arsénieux. Ses sels contiennent ordinairement 1 atome d'acide pour 3 atomes de base. Il est isomorphe avec l'acide phosphorique, et moins vénéneux que l'acide arsénieux. Dans la nature, on le trouve combiné à différentes bases.

2. Acide arsénieux.

 $\ddot{A}s = 1235, 5.$ 

**Préparation.** — Par la combustion de l'arsenic dans l'air et par la dissolution de l'arsenic ou des arséniures dans l'acide nitrique de concentration moyenne. On l'obtient en grand par le grillage des minerais arsénicaux, particulièrement de l'arséniure de fer et de cobalt.

Les vapeurs d'acide arsénieux qui se produisent sont condensées dans de longues cheminées et portent le nom d'arsenic blanc; on les sublime ensuite dans des vases en fer; on obtient ainsi l'arsenic blanc vitreux. C'est un poison des plus corrosifs; on le connaît vulgairement sous les noms d'arsenic, arsenic blanc, mort aux rats.

**Propriétés.** — Par la condensation de ses vapeurs ou par la cristallisation de sa solution aqueuse, il se présente sous forme d'octaèdres transparents et très-brillants. Dans certaines conditions, cet acide cristallise dans le système rhomboïdal; il est donc dimorphe. Chauffé, il se volatilise sans se fondre; sa vapeur est inodore. Quand on le chauffe longtemps à une température voisine de son point de volatilisation, il devient amorphe et fond en un verre transparent et lourd (*acide arsénieux amorphe*), qui, avant de commencer à se volatiliser, fond de nouveau et acquiert un poids spécifique un peu plus élevé, et une solubilité un peu plus grande que l'acide cristallisé.

Si l'on dissout l'acide amorphe dans le chloride hydrique chaud, il cristallise par le refroidissement en dégageant une vive lumière.

L'acide cristallisé ne présente pas la même particularité.

L'acide amorphe transparent se transforme peu à peu et spontanément en acide cristallisé; il devient alors blanc, opaque, et prend un aspect analogue à celui de la porcelaine.

Chauffé avec du charbon ou dans l'hydrogène, il se réduit facilement

en arsenic, qui, mis à nu, se sublime en prenant un aspect miroitant et métallique.

L'acide arsénieux a une saveur faible et désagréable; sa réaction est légèrement acide. Il se dissout très-lentement dans l'eau; une dissolution saturée à chaud contient 1/12 de son poids d'acide arsénieux; une partie cristallise par le refroidissement et 1/20 environ reste en dissolution. La dissolution d'acide arsénieux, mêlée à de l'acide sulfurique, dégage, au contact du zinc, de l'arséniure hydrique. Le cuivre, plongé dans cette solution, se recouvre d'une couche d'arséniure cuivrique couleur de fer.

L'acide arsénieux est un acide faible. Ses sels chauffés abandonnent leur acide, ou même de l'arsenic métallique, en laissant pour résidu un arséniate, ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'on chauffe un mélange de chaux et d'acide arsénieux. (Pour la réaction du sulfide hydrique sur l'acide arsénieux, voyez aux sulfides d'arsenic.)

Les meilleurs contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'oxyde ferrique hydraté et la magnésie.

# VI. Acides de l'Antimoine.

L'antimoine ne forme également que deux acides correspondant à ceux de l'arsenic.

1. Acide antimonique.  $\ddot{sb} = 2008,66.$ 

**Préparation.** — Le chloride antimonique, par sa dissolution dans l'eau, forme, en se décomposant, du chloride hydrique et de l'acide antimonique qui se sépare sous forme de poudre blanche hydratée. On l'obtient aussi en oxydant l'antimoine à l'aide de l'acide nitrique trèsconcentré, en évaporant et calcinant le résidu, ou bien encore par la combustion du métal avec du salpêtre, ce qui donne de l'antimoniate potassique.

**Propriétés.** — L'acide hydraté est une poudre blanche insipide, perdant son eau par la chaleur.



L'acide anhydre est d'un jaune pâle; chauffé au rouge, il dégage de l'oxygène et se transforme en un mélange blanc, infusible, d'acide antimonique et d'acide antimonieux  $\mathbf{\ddot{s}b} + \mathbf{\ddot{s}b}$  (1).

L'acide antimonique est aussi insoluble dans les autres acides. C'est un acide très-faible.

Plusieurs de ses sels, lorsqu'on les chauffe, deviennent tout à coup incandescents, leur poids ne change pas, mais ils ne peuvent plus être décomposés par les autres acides.

> Acide antimonieux. (Oxyde antimonique.)
>  Sb = 1808,66.

**Préparation.** — Par la combustion de l'antimoine dans l'air, il se dégage une fumée blanche qui se condense en cristaux brillants d'acide antimonieux. On l'obtient également par l'oxydation du sulfure d'antimoine à l'aide de l'acide nitrique. Il se trouve à l'état natif (*antimoine oxydé*).

**Propriétés.** — Cristaux incolores, très-brillants, ou poudre blanche. Corps dimorphe. L'acide antimonieux naturel et celui qu'on obtient artificiellement se présentent sous forme d'octaèdres réguliers et de prismes à base rhombe correspondant aux deux formes cristallines de l'acide arsénieux. Insoluble dans l'eau. Il est très-fusible hors du contact de l'air, et cristallise par le refroidissement; à une température plus élevée, il se volatilise. Il est insoluble dans l'acide nitrique. Facilement réductible à la chaleur rouge par le charbon ou l'hydrogène.

C'est un acide très-faible ; il se combine avec quelques acides forts, vis-à-vis desquels il joue le rôle d'une base faible.

Il agit comme vomitif énergique.

L'acide antimonieux est soluble dans le chloride hydrique concentré.

(1) Regardé d'abord comme un degré d'oxydation particulier, Sb, et appelé acide antimonieux.

L'antimoine est précipité de cette dissolution par le zinc et le fer, en même temps qu'il se dégage de l'antimoniure hydrique. Mélée à l'eau, cette dissolution produit un précipité blanc très-abondant qui prend bientôt l'aspect cristallin (*poudre d'Algaroth*): c'est une combinaison d'acide et de chloride antimonieux, SbGl<sup>3</sup> + 5SbO<sup>3</sup>. On l'obtient également en décomposant par l'eau le chloride antimonieux anhydre. Desséchée, elle devient une poudre blanche, cristalline, se décomposant par la chaleur en chloride antimonieux anhydre qui distille, et en oxyde antimonieux fusible et cristallisable.

Le liquide qui reste après la formation de ce composé est une dissolution de chlorure antimonieux dans le chloride hydrique.

On obtient ce même chloride très-concentré sous forme d'un liquide dense, huileux, corrosif, par la distillation de l'acide antimonieux avec du chlorure sodique et de l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on le distille seul, il passe d'abord à la distillation du chloride hydrique liquide, puis du chloride antimonieux anhydre.

Pour la réaction de l'acide antimonieux sur le sulfide hydrique, voyez l'article Sulfides de l'Antimoine.

### VII. Acides du Chlore.

Le chlore forme avec l'oxygène quatre oxacides :

L'acide hyperchlorique,

L'acide chlorique,

L'acide chloreux,

L'acide hypochloreux,

Dans lesquels les quantités d'oxygène sont entre elles comme 7:5:3:4.

Aucune de ces combinaisons ne peut être obtenue directement.

1. Acide hyperchlorique.  $\ddot{GI} = 1143.75.$ 

Extraction et préparation. — Si l'on maintient en fusion du chlorate potassique jusqu'à ce que la température à laquelle l'oxygène

se dégageait primitivement avec facilité, étant restée la même, le dégagement de gaz commence à diminuer considérablement, ce sel se transforme en un mélange de chlorure potassique très-soluble, et de 45 p. 0/0 environ d'hyperchlorate potassique très-peu soluble, qu'on sépare par dissolution et cristallisation.

On obtient l'acide hyperchlorique par la distillation de l'hyperchlorate potassique avec un grand excès d'acide sulfurique.

**Propriétés.** — L'acide hydraté est un liquide incolore, acide, d'une densité de 1,65. Il bout déjà à + 200°. Il attire promptement l'humidité de l'air. Du papier mis en contact avec la vapeur de l'acide bouillant s'enflamme immédiatement. Distillé avec plusieurs fois son poids d'acide sulfurique, il est en grande partie décomposé en chlore et en oxygène, et le reste se volatilise à l'état anhydre pour se condenser en cristaux fumants, incolores et très-fusibles.

L'acide hyperchlorique est très-énergique et beaucoup plus stable que tous les autres acides du chlore. Ses sels se comportent comme les chlorates.

> 2. Acide chlorique.  $\ddot{\mathbf{C}}_{\mathbf{l}} = 943,75.$

**Formation et préparation.** — On l'obtient en saturant par le chlore gazeux une dissolution concentrée d'hydrate potassique; les  $\frac{5}{6}$  de la potasse passent à l'état de chlorure potassique, et  $\frac{1}{6}$  se transforme en chlorate potassique qui, en raison de son peu de solubilité, se sépare sous forme de cristaux. On isole l'acide chlorique en dissolvant le chlorate potassique dans l'eau bouillante et en versant du fluorhydrate silicique dans la dissolution, tant qu'il se précipite du fluosilicate potassique. On concentre à une douce chaleur la dissolution d'acide chlorique ainsi obtenue.

**Propriétés.** — Connu seulement à l'état hydraté. Liquide sirupeux, très-acide, presque inodore. Il se décompose par la distillation en chlore gazeux, en oxygène et en acide hyperchlorique. Mis en contact avec le chloride hydrique, il se transforme en eau et en chlore. Il enflamme le papier et l'alcool. Le charbon, le soufre, le phosphore, les métaux

facilement oxydables, ou de semblables corps, mêlés à des chlorates et chauffés, frottés, ou frappés, brûlent et détonnent avec violence. Les chlorates chauffés dégagent beaucoup d'oxygène en abandonnant celui de l'acide et celui de la base, et se transforment en chlorures métalliques. C'est sur cette propriété des chlorates que repose un procédé avantageux de préparation de l'oxygène à l'aide du chlorate potassique, qui en dégage environ 39 p. 0/0 de son poids.

3. Acide chloreux.

$$\ddot{\mathbf{G}}$$
l = 743,75.

Formation et préparation. — Par l'action de l'acide nitreux sur le chlorate potassique. Préférablement en chauffant légèrement un mélange de chlorate potassique, d'acide arsénieux et d'acide nitrique étendu dans un vase presque plein.

L'acide arsénieux s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique, passe à l'état d'acide arsénique, et l'acide nitreux qui se produit réduit l'acide chlorique.

Propriétés. — Gaz d'un vert jaunâtre foncé, d'une odeur de chlore très-prononcée; p. s. 2,646. Il se décompose déjà à + 57° avec explosion en chlore et en oxygène; il fait également explosion au contact du soufre, du phosphore et de l'arsenic. Le mercure l'absorbe ; l'eau en dissout 6 fois son volume et se colore en jaune intense. Si l'on chauffe des fragments de chlorate potassique fondu avec de l'acide sulfurique, ce qu'il faut faire avec de grandes précautions à cause du danger des explosions, il en résulte du sulfate et de l'hyperchlorate potassiques, et il se dégage en même temps un gaz dense, d'un jaune foncé, d'une odeur particulière, analogue à celle du chlore. Sous l'influence d'un froid considérable, ce gaz se condense en un liquide jaune rougeâtre qui bout à + 20°. L'eau dissout 20 fois son volume de ce gaz. Par la chaleur, il détonne en dégageant de la lumière et de la chaleur; dans cette décomposition, un volume de gaz donne un volume d'oxygène et <sup>1</sup>/<sub>2</sub> volume de chlore. Même à l'état liquide, ce composé détonne avec violence. On peut le considérer comme un acide hypochlorique, GlO<sup>4</sup>. Mais il est plus vraisemblablement ou une combinaison d'acide chlorique

#### ACIDES DU CHLORE.

et d'acide chloreux,  $GIO^3 + GIO^5$ , ou un composé d'acide chlorique et d'un oxyde de chlore inconnu par lui-même,  $GIO^2 + 2GIO^5$ .

### 4. Acide hypochloreux.

 $\dot{\mathbf{C}}\mathbf{l} = 543,75.$ 

Formation et préparation. — On l'obtient en saturant de la chaux éteinte (*hydrate de chaux*) par le chlore ; la moitié de la chaux est transformée en chlorure et l'autre moitié en hypochlorite calcique. On peut l'obtenir également en saturant une dissolution étendue d'hydrate ou de carbonate potassique par le chlore ; on a alors de l'hypochlorite, du chlorure et du bicarbonate potassiques. Si l'action est plus prolongée, l'hypochlorite est aussi décomposé et le liquide renferme alors de l'acide hypochloreux libre qu'on peut distiller à une douce chaleur.

On obtient cet acide à l'état anhydre en faisant passer du chlore gazeux sur de l'oxyde mercurique obtenu par précipitation, privé d'eau par la chaleur et fortement refroidi, et en dirigeant l'acide hypochloreux dans un tube dont on a abaissé la température à —  $10^{\circ}$  environ, où il se condense.

**Propriétés.** — Liquide rouge qui bout déjà à  $+ 20^{\circ}$ , et forme alors un gaz jaune rougeâtre, doué d'une odeur particulière analogue à celle du chlore; sa densité = 2,97. Il fait explosion rien que par la chaleur de la main ou par le contact du charbon. Son volume primitivement égal à 1 le devient alors à  $1\frac{1}{2}$  et le gaz est transformé en un mélange de 1 volume de chlore et  $\frac{1}{2}$  volume d'oxygène. L'eau en absorbe 200 fois son volume; sa dissolution est jaune foncé, son odeur est la même que celle du gaz; la lumière et la chaleur la décomposent en chlore et en acide chlorique. Elle blanchit les couleurs végétales, oxyde le chlorure potassique, qu'elle fait passer à l'état de chlorate potassique, et le chlorure plombique, qu'elle transforme en hyperoxyde.

Ses sels possèdent la même propriété décolorante ; c'est là-dessus que repose l'emploi du chlore dans les arts. (Cf. p. 55.)

#### ACIDES ET OXYDES DU CARBONE.

### VIII. Acides du Brome et de l'Iode.

Le brome ne forme, à ce qu'il paraît, qu'un seul acide, ayant des propriétés analogues à celles de l'acide chlorique, et une constitution semblable à la sienne. On le prépare aussi comme l'acide chlorique. L'iode forme un acide hyperiodique et un acide iodique.

L'acide hyperiodique,  $10^{7}$ , s'obtient uni à la baryte lorsqu'on chauffe l'iodate barytique; il se produit aussi, en même temps que du chlorure sodique, lorsqu'on sature par le chlore une dissolution résultant du mélange d'hydrate et d'iodate sodique; 2NaO.  $10^{7}$  peu soluble, se précipite.

L'acide hyperiodique constitue avec 5HO des cristaux incolores, déliquescents et fusibles sans se décomposer à 130°.

L'acide iodique, 10<sup>5</sup>, résulte aussi bien de la dissolution de l'iode dans la potasse que dans l'acide nitrique incolore et très-concentré. Il donne des cristaux incolores, très-solubles dans l'eau, qui perdent par la chaleur leur eau basique, fondent à une température plus élevée, et se décomposent alors en iode et en oxygène. L'acide sulfureux précipite l'iode à l'état libre de sa dissolution et de la dissolution de ses sels.

On ne connaît encore aucune combinaison du *fluor* avec l'oxygène.

# IX. Acides et Oxydes du Carbone.

Le carbone ne forme avec l'oxygène que deux combinaisons, qui ne renferment qu'un atome de carbone. Ce sont l'acide et l'oxyde carboniques, dans lesquels les quantités d'oxygène sont entre elles comme 2: 1. Ces composés sont fixes. Cependant il y a encore d'autres combinaisons oxygénées du carbone qui renferment pour 1 équivalent d'oxygène 2 ou plusieurs atomes de carbone (toutes sont des composés organiques), et pour lesquelles il faut admettre qu'elles renferment un radical composé, constitué par 2 atomes de carbone. Ces composés ne sont pas fixes; ils seront étudiés dans la chimie organique. A cette classe appartient l'acide oxalique,  $C^2O^3$ , dont nous dirons ici quelques mots, en raison de ses rapports simples avec l'oxyde et l'acide carboniques.

### 1. Acide carbonique.

Formation et état naturel. — L'acide carbonique est le résultat de la combustion dans l'air ou dans l'oxygène pur du diamant, du graphite, du charbon ordinaire et des corps qui contiennent du carbone. L'oxygène n'augmente pas de volume en se transformant en acide carbonique. Un grand nombre d'oxydes métalliques mêlés à du charbon et chauffés au rouge produisent de l'acide carbonique. Ce gaz, bien qu'en proportion relativement peu considérable (p. 43), est un élément constitutif de l'air atmosphérique, car c'est le produit de la combustion de tous les corps combustibles, de la décomposition des corps organiques et de la respiration des animaux (p. 45); de plus, il s'en dégage sans cesse des quantités considérables des volcans, du sol et des crevasses des régions volcaniques. Cependant la plus grande quantité d'acide carbonique se présente combinée aux bases, surtout à la chaux avec laquelle il constitue les diverses sortes de calcaire.

**Préparation.** — Par la décomposition du carbonate calcique (craie ou marbre) par les acides sulfurique ou nitrique étendus.

**Propriétés.** — Gaz incolore, d'une odeur et d'une saveur légèrement acides ; il rougit faiblement et d'une manière passagère la teinture de tournesol; p. s. 1,529. Il éteint les corps en combustion et tue quand on le respire pur. A 0° et sous une pression de 36 atmosphères, il se condense en un liquide très-fluide, incolore, non miscible à l'eau. Ce liquide, sous l'influence de la chaleur, se dilate plus que le gaz; son poids spécifique à — 8° est de 0,98; à + 27° il est de 0,72. Il produit par son évaporation un froid de — 79° qui solidifie une autre portion de l'acide en une masse analogue à de la neige. L'acide solide ne se volatilise que lentement dans l'air, en raison de son faible pouvoir conducteur pour la chaleur et de sa basse température. Il fond à — 57° et exerce déjà à eette température une pression de 5 atmosphères. La tension de sa vapeur augmente à peu près d'une atmosphère pour chaque degré du thermomètre. Refroidi jusqu'à — 70° dans un fort tube en verre, il se solidifie en une masse transparente. On le prépare à l'état

liquide par le même procédé que le chlore liquide, ou quand on opère sur une grande quantité, en le comprimant dans des vases à parois trèsrésistantes, à l'aide d'une pompe foulante.

Le potassium et le sodium, chauffés dans l'acide carbonique gazeux, y brûlent en laissant du charbon pour résidu. Aucun autre corps ne possède la propriété de décomposer de cette manière l'acide carbonique libre. Par contre, ses sels, le carbonate sodique, par exemple, chauffés dans la vapeur de phosphore, laissent déposer le carbone sous forme d'une poudre noire, parce qu'il se forme alors un phosphate.

L'acide carbonique est soluble dans l'eau; sous la pression et à la température ordinaire, un volume d'eau dissout un volume de ce gaz. Sous une pression plus considérable, ce rapport ne change pas, mais comme la densité de l'acide carbonique gazeux croît proportionnellement à la pression, l'eau qui en est saturée sous une forte pression renferme un poids de ce gaz plus considérable et proportionnel à cette pression. L'eau saturée d'acide carbonique a une saveur faiblement acide, rougit le papier de tournesol, et perd, par son contact avec l'air ou par l'ébullition, la totalité du gaz qu'elle renferme.

Toutes les eaux minérales mousseuses, par exemple, l'eau de Seltz, sont des dissolutions d'acide carbonique dans des eaux plus ou moins chargées de sels. On en prépare d'artificielles en saturant d'acide carbonique de l'eau dans laquelle on a préalablement dissous tous les sels que renferment les eaux gazeuses naturelles.

L'eau de source ou de fontaine ordinaire contient tonjours plus ou moins d'acide carbonique en dissolution. Toutes les boissons mousseuses et fermentées (vins et bières) sont des dissolutions d'acide carbonique, et c'est le dégagement d'une partie de l'acide carbonique produit par la fermentation du sucre qui les fait mousser.

En raison de sa densité, l'acide carbonique séjourne longtemps à la surface du sol dans les espaces clos, et peut s'accumuler en quantité suffisante pour produire l'asphyxie dans les cavernes, dans les sources et dans les caves où s'opère en grand la fermentation.

L'acide carbonique trouble l'eau de chaux et donne avec elle un précipité pulvérulent de carbonate calcique, ce qui permet de le distinguer de tous les autres gaz. L'acide carbonique est l'un des acides les plus faibles, et peut être déplacé de ses combinaisons par la plupart des autres acides.

#### ACIDES ET OXYDES DU CARBONE.

Comme il est gazeux à l'état libre, son dégagement au contact d'un liquide produit toujours une effervescence.

L'acide carbonique a pour composition :

Eq.	Comp. Cent.	Vol.
Carbone 1	27,27	4/2
Oxygène 2	72,73	1
₿ <b>= 27</b> 5	100,00	1

2. Oxyde carbonique.

$$\dot{C} = 175.$$

**Préparation.** — En enlevier à l'acide carbonique la moitié de son oxygène; par exemple, en portant du charbon au rouge dans l'acide carbonique; 1 volume d'acide carbonique donne ainsi 2 volumes d'oxyde; ou bien en calcinant de la craie mêlée à du charbon. On le prépare plus facilement par la décomposition de l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique, en ayant soin de le priver par l'hydrate calcique de l'acide carbonique qui se dégage avec lui.

**Propriétés.** — Gaz incolore, inodore, presque insoluble dans l'eau, permanent; p. s. 0,967; inflammable et brûlant avec une flamme bleuclair en produisant de l'acide carbonique.

Dans cette combustion, 1 volume d'oxyde carbonique se combine à  $\frac{1}{2}$  volume d'oxygène, et donne 1 volume d'acide carbonique; le carbone est donc uni dans l'oxyde carbonique à moitié moins d'oxygène que dans l'acide carbonique.

1<sup>°</sup>volume d'oxyde carbonique est composé de  $\frac{1}{2}$  volume d'oxygène et  $\frac{1}{2}$  volume de carbone. Il se produit toujours de l'oxyde carbonique dans la carbonisation en meules; de là vient la flamme bleuâtre que l'on aperçoit au-dessus des fours à charbon. Ce corps est vénéneux lorsqu'on le respire.

3. Acide oxalique.

$$\ddot{G} = 450.$$

**Etat naturel.** — Dans beaucoup de plantes, surtout dans le suc acide d'une oxalis (Oxalis acetosella), où il se trouve combiné à la



#### ACIDE BORIQUE.

potasse sous forme d'oxalate; de là aussi son nom d'acide oxalique.

**Préparation.** — L'acide oxalique se produit par l'action de l'acide nitrique sur beaucoup de tissus végétaux. On peut aussi l'extraire du sel d'oseille. Le meilleur mode de préparation consiste à faire bouillir 1 partie de sucre ou de fécule avec 8 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,38; l'acide carbonique et l'acide nitreux se dégagent, tandis que l'acide oxalique cristallise par le refroidissement, ou par évaporation lorsqu'on a concentré le liquide.

**Propriétés.** — Cristaux transparents et incolores, d'une saveur très-acide ; ils s'effleurissent à l'air en perdant les  $\frac{2}{3}$  de leur eau de combinaison. Ils conservent pourtant 20 p. 0/0 ou un atome d'eau qui joue le rôle de base ; on ne le connaît  $\mathbf{m}$  à l'état anhydre. Il est soluble dans 8 parties d'eau froide. L'acide effleuri cristallise par sublimation à 150° sans se décomposer : sa vapeur provoque fortement la toux. Chauffé dans une cornue, l'acide cristallisé fond à + 98°, et se décompose complétement à + 155° avec effervescence en produisant une dissolution aqueuse d'acide formique, et un mélange d'oxyde et d'acide carboniques qui se dégagent.

Quand on l'arrose avec de l'acide sulfurique fumant, l'acide oxalique se décompose en perdant son eau, et se transforme en un mélange, à volumes égaux, d'acide et d'oxyde carboniques. Il forme avec l'hyperoxyde manganique un oxalate manganeux blanc et de l'acide carbonique. L'oxalate calcique qu'on obtient sous forme d'une poudre blanche insoluble, en précipitant un sel calcique par l'acide oxalique libre, se transforme au rouge sombre en carbonate calcique et en oxyde carbonique.

### X. Acide borique.

 $\ddot{B} = 436,25.$ 

**Etat naturel.** — Rare; à l'état libre dans les gaz de certains volcans et dans les sources thermales; on le rencontre uni aux bases à l'état de *borax* et dans quelques minéraux peu abondants.

Extraction. — On purifie l'acide du commerce extrait des sources chaudes de Toscane, par une nouvelle cristallisation, en le faisant



bouillir avec de l'acide sulfurique très-étendu; ou bien on mêle une dissolution bouillante et saturée de borate sodique (*Borax*) avec un excès de chloride hydrique, et on laisse refroidir; l'acide borique cristallise dans cette dissolution. Enfin on le purifie par des cristallisations successives.

**Propriétés.** — Il se présente sous forme d'écailles **maintenaires**, incolores et brillantes, d'une saveur faiblement acide, et peu solubles dans l'eau. Chauffé, il fond et se boursoufle beaucoup en perdant 43,6 p. 0/0 ou 3 atomes d'eau de combinaison. L'acide anhydre fond à la chaleur rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse amorphe et transparente. Il ne se gazéifie qu'à une très-haute température; mais l'acide hydraté se volatilise déjà à la température de l'eau bouillante. Dissous dans l'alcool, il brûle avec une flamme verte. Il rougit faiblement le papier de tournesol, et brunit le papier de curcuma. Cette coloration brune que prend en séchant le papier de curcuma peut déceler la présence de traces de borates dissous dans le chloride hydrique.

C'est un des acides les plus faibles, mais qui possède la propriété de déplacer à la chaleur rouge des acides énergiques, et de plus de dissoudre tous les oxydes basiques.

### XI. Acides du Silicium.

### 1. Acide silicique.

(Silice.)

Si = 566,25.

**Etat naturel.** — Il constitue la plus grande partie de la masse solide du globe, et se présente, tantôt combiné aux bases, tantôt isolé à l'état de quartz, sable, grès, calcédoine, pierre à fusil, opale; cristallisé, il constitue le *cristal de roche*. L'acide silicique est même l'un des éléments constituants de certains corps organisés, par exemple, des infusoires, de l'épiderme des graminées, des barbes de plumes; on le rencontre de plus dans les cendres de tous les végétaux. **Préparation.** — Par la combustion du silicium amorphe dans l'oxygène; par la dissolution du silicium amorphe ou cristallisé dans l'hydrate potassique, ce qui entraîne la décomposition de l'eau; on l'obtient également en décomposant l'eau au moyen des sulfide, chloride, bromide ou fluoride siliciques. Si l'on fond du carbonate potassique avec du silicium, ca sel est transformé en silicate potassique; il y a, dans ce cas, dégagement de lumière et de chaleur et réduction de l'acide carbonique en charbon.

**Propriétés.** — A l'état de cristal de roche, l'acide silicique est incolore, transparent, très-dur; p. s. 2,6; celui qui est extrait de ses combinaisons et qu'on obtient artificiellement est une poudre blanche, insipide, rude au toucher. Fusible seulement au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène en un verre dur, amorphe et transparent. Complétement insoluble dans l'eau et dans tous les acides, le fluoride hydrique excepté.

L'acide silicique est composé de :

Eq.		Comp. cent.
Silicium 1		47,02
Oxygène 3		52,98
$SiO^3 = 566,25$	•	100,00

L'acide silicique est un acide extrêmement faible. Combiné aux bases, il forme une grande classe de minéraux, les silicates; par exemple, les nombreuses sortes de feldspath, de Hornblendes, de micas, de grenats, etc.

L'acide silicique semble exister daus les silicates sous deux états; car beaucoup d'entre eux ne sont pas décomposés par les acides les plus énergiques; à cette classe appartiennent le verre et la porcelaine. Séparé des sels décomposables par les acides, par exemple, du silicate obtenu en fondant ensemble 6 p. de carbonate sodique et 5 p. de quartz pulvérisé, l'acide silicique n'est pas pulvérulent, mais gélatineux, épais, volumineux et transparent; celui qu'on obtient en décomposant par l'eau les chloride, fluoride, bromide et sulfide siliciques présente les mêmes caractères. Cet acide gélatineux donne par la dessiccation une masse amorphe et opaline sensiblement soluble dans les acides et dans l'eau pure. C'est là ce qui explique la présence de la silice dans les sources, particulièrement dans les eaux thermales d'Islande, et la formation des stalactites



### OXACIDES A RADICAL COMPOSÉ.

siliceuses. Mais aussitôt que l'acide silicique gélatineux est desséché et chauffé, il perd complétement sa solubilité.

# 2. Oxyde siliceux. Si $^{2}O^{3} + 2HO$ .

**Préparation et propriétés.** — Il prend naissance lorsqu'on décompose par l'eau le chloride, le bromide ou l'iodide siliciques. Il est blanc de neige, amorphe, un peu soluble dans l'eau; chauffé dans l'oxygène, il brûle avec un vif éclat. Si on le chauffe dans une quantité d'air insuffisante pour le brûler complétement, il s'en sépare du silicium brun amorphe qui échappe à la combustion. Il se dissout dans les alcalis et même dans l'ammoniaque avec un vif dégagement d'hydrogène, et se transforme en acide silicique. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il dégage du siliciure hydrique qui se décompose en grande partie en silicium et en hydrogène.

### **OXACIDES A RADICAL COMPOSÉ.**

• Le nombre des acides à radical composé est très-grand. Beaucoup se présentent à nous tout formés dans les végétaux. D'autres peuvent être extraits des corps qui les renferment naturellement, et surtout des composés organiques, par l'action de l'acide nitrique et des bases énergiques, ou par celle d'une température élevée.

On leur donne ordinairement le nom d'acides organiques. Ils se composent tous de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, ou de ces trois principes et de nitrogène, unis les uns aux autres en différentes proportions. On doit les considérer comme des combinaisons d'oxygène avec des radicaux composés.

On trouvera la description de ces acides dans la chimie organique. Quatre oxacides à radicaux composés seulement peuvent être étudiés ici, ce sont les acides cyanique, cyanurique, fulminique et fulminurique.

# 1. Acide cyanique.

Extraction. — L'acide cyanique ne peut pas être obtenu par la combinaison immédiate du cyanogène et de l'oxygène. Mais on le produit tout à fait de la même manière que l'acide hypochloreux, c'est-à-dire, en faisant passer un courant de cyanogène dans la dissolution d'une base énergique, la potasse, par exemple; il se forme alors du cyanate et du cyanure potassiques. On l'obtient également en chauffant de la potasse dans le cyanogène, ce qui donne les mêmes produits; ou en fondant à l'air libre du cyanure potassique avec de l'oxyde plombique, ce dernier étant ramené à l'état métallique; soit encore en chauffant du cyanoferrite potassique avec de l'hyperoxyde manganique (V. *Potassium*); soit enfin en fondant ensemble du nitride boreux et du carbonate potassique, qui sont transformés en Borate et en cyanate potassique.

L'acide cyanique ne peut pas être extrait de ses sels par leur décomposition au moyen d'autres acides plus énergiques que lui, parce qu'au moment où il est mis en liberté, il se décompose, en présence de l'eau, en acide carbonique et en ammoniaque ( $NH^3$ ), le premier de ces corps se dégageant avec effervescence, tandis que le dernier reste combiné à l'acide employé. Mais on peut l'obtenir isolé par la distillation de l'acide cyanurique.

**Propriétés.** — Connu seulement hydraté. Liquide incolore, d'une odeur acide, piquante et pénétrante. Il produit immédiatement sur la peau des ampoules douloureuses.

Stable seulement au-dessous de  $0^{\circ}$ ; lorsqu'il atteint la température ordinaire de l'air, il se transforme en s'échauffant spontanément et avec une espèce d'explosion, en une masse blanche, solide, inodore et insipide, isomère de l'acide cyanique hydraté, et qui peut revenir à son premier état sous l'influence d'une température plus élevée.

En contact avec l'eau, l'acide cyanique se décompose avec une vive effervescence en acide carbonique et en carbonate ammonique.

### ACIDE CYANURIQUE. .

L'acide cyanique se compose de :

	Eq.	Comp. cent.	,
Carbone	2	35,3 )	TC F evenesine
Nitrogène	1	35,3 41,2	= 76,5 cyanogène
Oxygène	1	23,5	•
$\dot{\mathbf{G}}\mathbf{y} = 425$		100,0	

L'acide cyanique hydraté décrit plus haut renferme 1 atome d'eau. Les éléments de 2 atomes d'eau ajoutés à l'acide cyanique hydraté donnent la composition de 1 atome d'ammoniaque (NH<sup>3</sup>) et de 2 atomes d'acide carbonique.

Les cyanates contiennent 1 atome de base pour 1 atome d'acide.

Acide cyanurique.
 C<sup>6</sup>N<sup>3</sup>HO<sup>4</sup> = 1387,5.

**Préparation.** — En chauffant avec de l'eau le chloride cyanique solide, C<sup>6</sup>N<sup>3</sup>Gl<sup>3</sup> (p. 65), qui se transforme alors en chloride hydrique et en acide cyanurique. Voyez, à l'article *Ammoniaque*, un procédé de préparation plus simple à l'aide de l'urée.

**Propriétés.** — Prismes rhomboédriques, incolores, d'une saveur faiblement acide, très-peu solubles dans l'eau froide. Il s'effleurit par la chaleur en perdant 21,8 p. 0/0, ou 4 atomes d'eau.

L'acide cyanurique est un acide bibasique. L'acide effleuri a pour formule C<sup>6</sup>N<sup>3</sup>H<sup>3</sup>O<sup>6</sup>, c'est-à-dire, 2HO.C<sup>6</sup>N<sup>3</sup>HO<sup>4</sup>. Ses sels neutres peuvent échanger 2 atomes d'eau contre 2 atomes de base; ses sels acides, 1 atome d'eau seulement contre 1 de base. Chauffés, ils se transforment en cyanates et en acide cyanique hydraté.

L'acide effleuri est isomère de l'acide cyanique hydraté. A une température plus élevée, il se change instantanément en ce dernier, réaction qu'on utilise pour préparer l'acide cyanique (V. p. 104). Suivant un autre point de vue, l'acide cyanurique correspond exactement par sa composition au chloride cyanique solide; il est alors tribasique. L'acide effleuri a, d'après cela, pour formule 3HO.C<sup>6</sup>N<sup>3</sup>O<sup>3</sup>, et les sels

## ACIDE FULMINIQUE.

neutres, d'après le premier point de vue, renferment, comme troisième atome basique, 1 atome d'eau.

Acide fulminique (1).
 C<sup>3</sup>N<sup>4</sup>H<sup>2</sup>O<sup>6</sup> = 1925.

**Préparation.** — Si l'on fait passer de la vapeur d'acide nitreux à travers une dissolution de nitrate argentique dans l'alcool  $(C^4H^6O^2)$ , il se produit, par suite de la décomposition réciproque de ces corps, un sel d'argent peu soluble, cristallisé en petits prismes incolores, et caractérisé par la propriété de produire des explosions terribles par la chaleur ou par la plus faible pression. On obtient le même sel en chauffant un mélange de nitrate argentique, d'alcool et d'acide nitrique. On prépare de la même manière un sel mercurique correspondant qui possède des propriétés détonnantes aussi redoutables. L'acide que ces sels contiennent n'a pu jusqu'ici être isolé, parce que, séparé des bases, il se décompose immédiatement en d'autres produits.

L'atome de cet acide est formé par trois combinaisons. Il contient 2 atomes d'acide cyanique unis à un corps composé, représenté par la formule C<sup>4</sup>NH<sup>2</sup>N. 2 atomes d'hydrogène de ce corps peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal.

L'acide fulminique est un acide bibasique; ses sels neutres ont une composition qui correspond à celle du sel d'argent qui a pour formule:

 $\dot{A}g^{2}C^{4}N^{2}O^{2} + C^{4}NAg^{2}N$ .

Les bases énergiques n'en séparent que la moitié du métal à l'état d'oxyde, que deux atomes de la base viennent remplacer. De même le chlorure sodique ne sépare du sel d'argent, à l'état de chlorure, que la moitié du métal. Les autres fulminates sont tous détonnants. Considéré à l'état d'hydrate,  $\dot{H}^2 + C^{s}N'H'O^{s}$ , l'acide fulminique est isomère de l'acide cyanique hydraté.

<sup>(1)</sup> Cet acide rentre bien plus encore que les deux précédents dans le domaine de la chimie organique, mais on peut l'étudier ici en raison de ses rapports avec les acides cyanique et cyanurique.

# 4. Acide fulminurique. $C^{6}N^{3}H^{2}O^{5} = 1500.$

**Préparation.** — Par l'ébullition prolongée du fulminate mercurique avec une dissolution de chlorure calcique. L'acide fulminique, en s'emparant des éléments de 2 atomes d'eau, se dédouble en 1 atome d'acide cyanique et 1 atome d'acide fulminurique, qui s'unit à un atome de la potasse formée, tandis qu'il se produit 2 atomes de chloride mercurique, et que 2 atomes d'oxyde mercurique se séparent.

Le cyanate potassique ainsi formé se transforme, au contact de l'eau, en carbonates potassique et ammonique. Le fulminurate potassique cristallise dans la dissolution en prismes brillants.

L'acide fulminurique libre,  $\dot{H} + C^{\circ}N^{3}H^{2}O^{3}$ , forme des prismes très-solubles, incolores, et d'une saveur acide. Par la chaleur, il détonne faiblement comme ses sels. Il est isomère de l'acide cyanurique hydraté. Il faut le considérer comme ayant pour composition :

 $\dot{H} + C^2 NO + C' H^2 NN$ .

## II. Sulfides.

On nomme sulfides des combinaisons du soufre qui se comportent comme des oxacides, et peuvent s'unir avec les sulfobases, c'est-à-dire, aux combinaisons du soufre avec certains métaux, dont les oxydes correspondants sont des bases. Parmi les métalloïdes, on ne connaît bien jusqu'ici que les sulfides d'hydrogène, de carbone, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine et de silicium. En règle générale, toutes les combinaisons des sulfides avec les métaux correspondent par leur composition à celles des oxacides avec les oxybases.

Les sultides sont régis dans leurs combinaisons avec les sulfobases par les mêmes lois que les oxacides.

## 1. Sulfide hydrique.

(Hydrogène sulfuré, acide sulfhydrique.)

## HS.

**Préparation.** — La combinaison du soufre et de l'hydrogène ne s'effectue pas par voie immédiate, mais elle se produit spontanément avec facilité au moment où ces deux corps se trouvent en contact à l'état naissant, notamment par la décomposition de l'eau, au moyen d'un composé de soufre et d'un métal décomposant l'eau; par exemple, par la dissolution du sulfure ferreux dans l'acide sulfurique étendu (1).

**Propriétés.** — Le sulfide hydrique est un gaz incolore, caractérisé par une odeur extrêmement fétide, analogue à celle des œufs pourris; introduit dans les organes respiratoires, il est vénéneux; il est combustible et s'enflamme au contact d'un charbon ardent; il noircit le cuivre et l'argent polis; p. s. 1,1912. Sous une pression de 15 atmosphères, à + 10°, il se condense en un liquide incolore, très-mobile, qui cristallise à - 85°, et reprend l'état gazeux en faisant explosion, si la pression vient à disparaître.

L'eau absorbe, suivant sa température, 2 à 3 volumes de sulfide hydrique, dont elle prend l'odeur et la saveur amère. Exposée à l'air, cette dissolution devient laiteuse, parce que le soufre se dépose. Les acides nitreux et sulfureux, le chlore, le brome et l'iode ont la même action sur elle. L'ébullition lui fait perdre tout le gaz qu'elle tenait en dissolution.

Les eaux minérales dites sulfureuses ou hépatiques sont des dissolutions naturelles de sulfide hydrique dans l'eau.

Certains métaux, tels que l'étain, fondus dans le sulfide hydrique, lui enlèvent tout son soufre, et mettent en liberté un volume d'hydrogène pur, égal à celui du sulfide employé.

(1) Le sulfure ferreux s'obtient en chauffant 2 parties en poids de soufre en fleurs avec 3 parties de limaille de fer.

109

2

 Eq.
 Comp. Cent.
 Vol.

 Hydrogène
 1
 5,81
 2

 Soufre
 1
 94,19
 1

Le sulfide hydrique est composé de :

HS(1) = 212.5

Il se décompose, en présence de la plupart des oxydes métalliques, en formant de l'eau et des sulfures. Il se combine avec les sulfobases des métaux alcalins pour former des sels dans lesquels la base et le sulfide contiennent la même quantité de soufre.

100.00

Comme beaucoup de sulfures métalliques sont insolubles dans l'eau et colorés, ce gaz est un des meilleurs moyens pour reconnaître les métaux et les séparer les uns des autres.

Hypersulfide hydrique, HS<sup>2</sup>. — Lorsqu'on décompose une dissolution de sulfure calcique (obtenue en faisant bouillir du soufre avec de la chaux éteinte et de l'eau), en y mêlant du chloride hydrique, il s'en sépare un corps jaune, oléagineux, qui se précipite au fond du vase; c'est une combinaison d'hydrogène avec deux fois autant de soufre qu'en contient le sulfide hydrique. Il renferme en outre un excès de soufre en dissolution. Ce corps se décompose bientôt, même dans des vases fermés, en soufre qui cristallise et en sulfide hydrique qui se liquéfie en vertu de sa propre pression.

> 2. Sulfide carbonique. (Sulfure de carbone.)

> > CS<sup>2</sup>.

**Préparation.** Il ne se forme pas à la température de l'ébullition du soufre, ni lorsqu'on distille ensemble du soufre et du charbon; mais il se produit au rouge lorsqu'on fait passer du soufre en vapeur sur des charbons incandescents.

<sup>(1)</sup> Ou H, la virgule placée sur le symbole d'un corps indique 1 atome de soufre.

**Propriétés.** — Liquide incolore, très-mobile, réfractant très-fortement les rayons lumineux, d'une odeur particulière très-fétide; p.s.  $= 4,272 a + 15^{\circ}$ ; par conséquent plus dense que l'eau dans laquelle il est insoluble. Très-volatil; il bout  $a + 48^{\circ}$ ; facilement inflammable, il brûle avec une flamme bleue en dégageant une très-forte chaleur et se transforme en acides carbonique et sulfureux. Sa vapeur mêlée à de l'oxyde nitrique et enflammée détonne et brûle avec une flamme blanche. Un mélange de sulfide carbonique et d'oxygène produit une explosion encore plus forte.

Les métaux chauffés dans sa vapeur se transforment en sulfures métalliques mélangés à du charbon.

Le sulfide carbonique est la seule combinaison de soufre et de carbone connue; il a, comme on peut le voir, une composition analogue à celle de l'acide carbonique.

	Equiv.	Comp. Cent.	
Carbone	1	15,79.	
Soufre	2	84,21.	
$CS^2 =$	475,0.	100,00.	

Dans ses sels, la base contient moitié moins de soufre que de sulfide.

Il est décomposé en partie par les oxybases énergiques et il y a alors formation simultanée d'un carbonate et d'un sulfocarbonate. A la chaleur rouge, le chlore le transforme en chloride sulfureux et en chloride carbonique CG1<sup>2</sup>. L'iode s'y dissout en lui communiquant une belle teinte violette.

Le sulfide carbonique est un dissolvant du soufre qui y cristallise en octaèdres rhomboédriques réguliers.

## 3. Sulfides du phosphore.

Le phosphore forme avec le soufre quatre combinaisons définies, dont trois ont une composition analogue à celle de ses trois oxacides et possèdent les propriétés des sulfides.

Hyposulfide phosphoreux,  $\mathbb{P}^2S$ . Ce corps est, même à 0°, un li-

110



quide incolore et qui fume à l'air. Il se forme immédiatement, lorsqu'on place sous l'eau un fragment de phosphore sur un morceau de soufre.

L'hyposulfide phosphorique,  $\mathbf{P}$ , ressemble beaucoup au précédent; c'est de plus un liquide très-inflammable. On l'obtient en chauffant dans l'eau, à une très-douce chaleur, des poids de soufre et de phosphore correspondants à la formule  $\mathbf{P}$ .

Ces deux composés peuvent s'obtenir sous la forme de corps solides rouges qui semblent renfermer le phosphore à l'état rouge amorphe.

Le sulfide phosphoreux,  $\overset{''}{P}$ , est un corps d'un jaune pâle, très-fusible et susceptible d'être sublimé.

Le sulfide phosphorique,  $\stackrel{\text{w}}{\mathbb{P}}$ , a beaucoup d'analogies avec le précédent. Il se produit avec un vif dégagement de lumière et de chaleur, accompagné d'une explosion dangereuse, lorsqu'on chauffe ensemble du soufre et du phosphore au-dessus de 100°.

## 4. Sulfides de l'arsenic.

<sup>11</sup>**1.** Sulfide arsénique, <sup>11</sup>As, ou sulfide d'arsenic correspondant à l'acide arsénique. On l'obtient en saturant par le sulfide hydrique une dissolution d'arséniate potassique KO AsO<sup>5</sup>, et en décomposant le sulfosel obtenu, KS.As<sup>5</sup>, par l'acide sulfuriqué étendu. C'est une poudre analogue au sulfide suivant, mais d'un jaune plus pâle. Fondu avec du carbonate sodique il ne donne pas de sublimé d'arsenic.

2. Sulfide arsénieux, As : sulfure jaune d'arsenic, ou Orpiment. Ce sulfide naturel se présente sous l'aspect de masses lamelleuses d'une belle couleur jaune, brillantes, transparentes, et très-facilement clivables. On le prépare en grand, en fondant du soufre avec de l'acide arsénieux, mais alors il renferme toujours une certaine quantité d'acide arsénieux fondu.

On l'obtient pur en précipitant, par le sulfide hydrique, une dissolution d'acide arsénieux acidulée avec du chloride hydrique. Lorsqu'on n'ajoute pas d'acide, la dissolution se colore en jaune sans précipiter. C'est une poudre d'un beau jaune citron. La chaleur le transforme en un liquide jaune rougeâtre, qui se prend en un verre amorphe susceptible d'être distillé. Il brûle avec flamme comme le précédent, lorsqu'on

le chauffe au contact de l'air. Chauffé avec du cyanure potassique et du carbonate sodique ou avec ce dernier et du charbon, il donne un sublimé d'arsenic métallique. Lorsqu'on le chauffe avec du carbonate sodique seul, une partie seulement de l'arsenic est réduite.

3. Hyposulfide arsénieux, As, ou sulfure rouge d'arsenic (Réalgar). On le trouve à l'état minéral sous forme de cristaux transparents d'un rouge jaunâtre. Celui que l'on obtient artificiellement en fondant ensemble les proportions rigoureusement exactes de ses éléments, se présente sous forme d'une masse rouge foncé très-fusible et cristallisable par le refroidissement. Celui qu'on obtient en grand par la distillation des pyrites sulfo-arsénicales est amorphe et rouge foncé ; sa cassure est vitreuse et conchoïde. Mélé avec du chloride sulfureux, il s'échauffe et distille à l'état de chloride arsénieux en laissant en dépôt du soufre. On l'emploie comme couleur et pour la composition des feux de Bengale, pour les feux d'artifices et pour les signaux.

Les trois sulfides d'arsenic sont aussi solubles dans les dissolutions des sulfobases que dans celles des oxybases puissantes ; dans celles-ci il y a formation simultanée d'un oxysel. Ils sont précipités de ces solutions par les acides.

# 5. Sulfides de l'antimoine.

1. Sulfide antimonique, <sup>55</sup>b. (Soufre doré ou sulphur aurațum des pharmaciens). On le prépare de préférence en fondant le sulfide suivant avec du soufre et une sulfobase avec laquelle il reste combiné (Voyez Sulfantimoniate sodique).Précipité par un acide de la dissolution de ce sulfosel, 3NaS.SbS<sup>5</sup>, il se présente sous forme d'une poudre jaune orangé. Chauffé, il se transforme en soufre et en sulfide antimonieux.

2. Sulfide antimonieux, <sup>55</sup>/<sub>4</sub>b. Minéral connu sous le nom de stibine; fondu il constitue l'antimoine cru (antimonium crudum). On peut le préparer directement en fondant ensemble ses éléments. Cristaux d'ungris de plomb, très-brillants, ou masse cristalline striée; p.s. 4, 6; conductrice de l'électricité; il est cassant, très-fusible et volatil à une température très-élevée. Fondu dans l'hydrogène il abandonne tout son soufre. Il se

dissout dans le chloride hydrique chaud et concentré en dégageant du sulfide hydrique et se transforme en chloride antimonieux.

A l'état amorphe, ce sulfide est une poudre jaune rougeâtre, qui chauffée cristallise et noircit en même temps. On l'obtient sous forme de précipité orangé vif, lorsqu'on décompose le chloride antimonieux SbCl<sup>3</sup> ou l'acide antimonieux par le sulfide hydrique. Il a l'aspect d'une masse amorphe d'un brun foncé, lorsqu'on l'a préparé en refroidissant subitement le sulfide antimonieux en fusion. Son poids spécifique est alors 4, 2; il ne conduit plus l'électricité.

Le sulfide antimonieux peut être fondu avec de l'acide antimonieux. On prépare, par ce procédé, une masse connue sous le nom de verre d'antimoine, en grillant d'une manière incomplète le sulfide antimonieux et en fondant en suite la masse oxydée. C'est une substance vitreuse, transparente, rouge foncé. L'antimoine rouge est un minéral qui existe à l'état de cristaux rouges et se compose de Sb0<sup>3</sup>. 2SbS<sup>3</sup>. Le kermès des pharmaciens est en réalité un mélange de sulfide antimonieux amorphe et d'acide antimonieux (V. Potassium).

Le sélénium et le tellure forment des sélénides et des tellurides analogues aux sulfides et qui s'unissent aux sélénibases et aux telluribases. Jusqu'à présent l'on ne connaît que les sélénide et telluride hydriques. Tous deux sont des gaz incolores d'une odeur analogue à celle du sulfide hydrique; ils sont éminemment vénéneux. On les obtient de la même manière que ce dernier. Ils sont solubles dans l'eau. Exposée à l'air, leur dissolution laisse précipiter le sélénium et le tellure, le premier, sous forme de poudre rouge; le second, sous celle de poudre grise.

## III. Hydracides.

Le chlore, l'iode, le brome et le fluor forment, parmi les corps simples, une classe toute particulière de corps présentant beaucoup d'analogies les uns avec les autres. Bien que composés, le cyanogène et le sulfocyanogène, par la manière dont ils se comportent, doivent aussi être rangés à côté d'eux.

Tous ces corps ont une grande affinité pour l'hydrogène ; les composés qui résultent de leur union avec cet élément sont caractérisés par les mêmes propriétés que les oxacides dont on ne peut pas les séparer à cause de leur saveur complétement analogue, de leur action sur les couleurs végétales, et de leur manière de se comporter avec les bases. De là leur nom d'hydracides.

Seulement ils ne se combinent pas réellement avec les oxybases, mais ils se décomposent avec elles, toujours de telle sorte que l'hydrogène de l'acide forme de l'eau avec l'oxygène de la base, tandis que le radical de l'acide, se portant sur le métal de la base, produit un sel. Ex. : le chloride hydrique forme, avec l'oxyde sodique, de l'eau et du chlorure sodique (sel de cuisine).

En raison de cette faculté de produire avec les bases des combinaisons dont les propriétés sont les mêmes que celle des oxysels, combinaisons qui sont des sels ne renfermant pas d'oxygène, on a nommé ces corps *corps halogènes* (corpora halogenia), et leurs combinaisons avec les bases métalliques, *sels haloïdes*.

Parmi les hydracides il n'y a pas, comme chez les oxacides, plusieurs degrés d'acidification pour un seul et même radical. Chaque radical ne forme qu'un hydracide. Ils contiennent tous pour 1 éq. de radical, 1 éq. d'hydrogène. Les hydracides sont des acides à radical simple ou à radical composé.

## 1. Chloride hydrique.

(Acide chlorhydrique.)

## HGl.

**Préparation.** — Comme nous l'avons déjà vu p. 53, le chloride hydrique est un gaz qui peut résulter de l'union directe de ses éléments. Il peut s'obtenir encore par la décomposition de beaucoup de combinaisons hydrogénées par le chlore. On l'extrait ordinairement du sel de cuisine, qui est une combinaison de chlore et de sodium, en versant sur ce corps, dans un appareil propre à dégager des gaz, de l'acide sulfurique concentré. L'eau de l'acide sulfurique cède son hydrogène au chlore du sel dont la base est transformée en sulfate sodique (sel de Glauber). Dans la pratique on emploie les proportions suivantes : 5 parties de sel de cuisine, et 9 parties d'acide sulfurique étendu de  $\frac{1}{6}$  de son poids d'eau. On recueille le gaz qui se dégage sur le mercure si on veut avoir l'acide gazeux, ou dans de l'eau refroidie si on veut l'obtenir en dissolution.

**Propriétés.** — Le chloride hydrique gazeux est incolore, fumant très-fortement à l'air et possédant une odeur très-piquante et suffocante; on peut le condenser en un liquide incolore sous une pression de 40 atmosphères et à la température de + 10°. Sa densité d'après l'expérience est 1,2474.

Le chloride hydrique se compose de :

	Vol.	Dens.	Eq.	Comp. cent.
Chlore	1/2	1,2107	1	97,26
Hydrogène.	1/2	0,0347	. 1	2,74
HCl. ==	1	1,2454	455,7	100,00

Les oxydes métalliques, placés dans ce gaz, l'absorbent complétement en formant de l'eau et un chlorure métallique solide (sel haloïde). Dans quelques cas cette combinaison est accompagnée d'un dégagement de lumière et de chaleur. Les métaux qui décomposent l'eau, chauffés dans ce gaz, le décomposent en lui enlevant son chlore et mettent en liberté  $\frac{1}{2}$  vol. d'hydrogène pur.

Chloride hydrique liquide. Le chloride hydrique gazeux est absorbé par l'eau en grande quantité et avec une rapidité extraordinaire. 4 vol. d'eau à 0° peut dissoudre 500 vol. de chloride hydrique, et cette absorption produit une forte élévation de température. Le liquide que l'on obtient ainsi est extrêmement acide et corrosif; il est connu sous le nom d'esprit de sel. C'est pour les chimistes et pour plusieurs opérations techniques un des acides les plus importants, aussi le fabrique-t-on en grande quantité.

Le chloride hydrique pur et saturé est incolore, il fume à l'air, possède une odeur très-piquante et une saveur des plus acides; il est de plus très-corrosif; p. s. 4,19; il bout très-facilement en dégageant du chloride hydrique gazeux, jusqu'à ce qu'il soit étendu jusqu'à un certain degré où le point d'ébullition s'élève; alors l'eau n'abandonne plus de chloride hydrique, mais distille avec lui, ce qui arrive à la température de 110°. L'acide ainsi étendu renferme 20 p. 0/0 d'acide réel et ne fume plus à l'air. L'acide du commerce est ordinairement coloré en jaune par des matières étrangères.

L'acide liquide agit sur les oxybases et sur leurs métaux comme l'acide gazeux. Ces corps s'y dissolvent, si le chlorure métallique qui prend naissance est soluble dans l'eau : les oxydes, sans dégagement de gaz; les métaux, avec dégagement d'hydrogène. Les apparences extérieures sont ici identiques à celles de la dissolution des oxydes et des métaux dans l'acide sulfurique étendu, quoiqu'en réalité, la chose se passe d'une tout autre manière. Avec les hyperoxydes il se dégage du chlore.

L'eau régale, qui est surtout employée pour dissoudre l'or et le platine et pour oxyder certains corps, est un mélange de 1 p. d'acide nitrique avec 4 parties de chloride hydrique; elle doit sa propriété dissolvante au chlore libre qu'elle renferme; chauffée, elle dégage un composé de chlore et d'oxyde nitrique  $= NO^2 Gl^2$ , jaune foncé, qui bout à  $- 7^\circ$  et possède des propriétés oxydantes énergiques.

## 2. Bromide hydrique.

(Acide Bromhydrique.)

#### H Br.

**Préparation.** — Il se produit directement par la combinaison de ses éléments, mais seulement à une haute température. On l'obtient, il est vrai, en faisant agir de l'acide sulfurique sur du bromure sodique; mais il se décompose facilement au contact de l'acide sulfurique, en brome libre, en acide sulfureux et en eau. Le procédé le plus commode pour l'obtenir à l'état gazeux, consiste à faire arriver peu à peu des vapeurs de brome sur du phosphore recouvert de verre pilé et humecté d'eau; il se forme du bromide phosphoreux, qui se décompose au contact de l'eau en acide phosphoreux et en bromide hydrique.

On le prépare également en portant à une douce chaleur un mélange de brome, d'eau et de sulfite ou d'hyposulfite sodique.

**Propriétés.** — Gaz incolore, formant à l'air des fumées blanches acides; p. s. 2,798. L'eau en absorbe une grande quantité et forme avec

lui un liquide acide très-fumant. On obtient très-facilement ce dernier en faisant arriver du sulfide hydrique dans un mélange de brome et d'eau; il se produit alors un dépôt de soufre. Le bromide hydrique se comporte avec les bases et les métaux exactement comme le chloride hydrique.

> 3. Iodide hydrique. (Acide Iodhydrique.)

## ₽.

**Préparation.** — On ne peut pas l'obtenir directement. En faisant agir de l'acide sulfurique sur de l'iodure potassique, on n'obtient que de l'iode libre et de l'acide sulfureux. On prépare l'acide gazeux de la même manière que le bromide hydrique.

**Propriétés.** — Gaz incolore, qui produit d'épaisses fumées acides dans l'air; p. s. 4,44. Il ne renferme que 0,78 p. 0/0 d'hydrogène. L'eau en absorbe une grande quantité. On obtient plus facilement cet acide à l'état liquide, en faisant arriver du sulfide hydrique dans de l'eau tenant de l'iode en suspansion. L'iodide hydrique brunit à l'air par suite de l'oxydation de l'hydrogène et du dépôt d'iode, qui dans le principe reste dissous dans l'acide non décomposé, mais qui plus tard s'en sépare sous forme de cristaux très-réguliers. Le chlore, mis en contact avec cet acide, en précipite immédiatement l'iode.

L'iodide et le bromide hydriques s'unissent à volume égal avec le phosphure hydrique pour former des cristaux cubiques incolores et volatils que l'eau décompose instantanément en phosphure hydrique gazeux et en hydracide libre.

# 4. Fluoride hydrique.

(Acide fluorbydrique.)

#### HF.

**Préparation.** — Par la distillation du spath fluor (fluorure calcique), réduit en poudre très-fine, avec un excès d'acide sulfurique concentré

dans une cornue de platine ou de plomb munie d'un récipient fortement refroidi. Dans cette opération le fluorure calcique est transformé en sulfate calcique (gypse).

**Propriétés.** — Le fluoride hydrique est un liquide incolore, fumant, corrosif, très-volatil, d'un odeur piquante très-acide; p. s. 1,061; il bout à + 15°. Il produit sur la peau des ampoules douloureuses et dangereuses. Sa vapeur altère fortement les organes respiratoires. Miscible en toutes proportions à l'eau, il produit avec elle une chaleur qui va jusqu'à l'ébullition. A l'état anhydre, il semble être encore gazeux à — 12°. Il se comporte avec les oxydes et les métaux comme les autres hydracides.

Le fluoride hydrique se distingue de tous les autres gaz par la propriété qu'il a d'attaquer le verre et même de le dissoudre, ainsi que l'acide silicique pur, en s'échauffant fortement; fait qui s'explique par la grande affinité qu'il possède pour le silicium. De là, l'application qu'on en fait pour graver ou dessiner sur verre et pour analyser les silicates; de là aussi, la nécessité de le conserver dans des vases d'or, de platine, ou de plomb.

Découvert par Scheele en 1771.

Fluorhydrate silicique,  $3HF + 2Si F^3$ . Si l'on fait passer du fluoride silicique (p. 70) dans l'eau, ces deux corps se décomposent mutuellement en acide silicique gélatineux qui se dépose, et en fluoride hydrique. Ce dernier s'unit à une partie du fluoride silicique non décomposé et forme avec lui un liquide très-acide, répandant de légères fumées, le fluorhydrate silicique. Cet acide s'obtient aussi par la dissolution de l'acide silicique, du cristal de roche, par ex., dans le fluoride hydrique étendu. Le fluorhydrate silicique se décompose en présence des oxybases en formant de l'eau et un sel double de fluoride silicique et de fluorure métallique, dont la composition est calquée sur celle du fluorhydrate silicique.

Fluorhydrate borique, HF + BF<sup>3</sup>. On obtient ce corps en faisant passer dans l'eau le fluoride borique, ou en dissolvant l'acide borique dans le fluoride hydriqué. C'est un liquide acide qui s'unit aux oxybases comme les hydracides précédents et forme avec elles des fluoborates métalliques analogues aux fluosilicates.

## 5. Cyanide hydrique.

(Acide cyanhydrique.)

## HCy.

**Préparation.** — Il s'obtient par la distillation du cyanure potassique avec l'acide sulfurique étendu, ou par la distillation du cyanure mercurique avec le chloride hydrique; on le prépare enfin en décomposant par le sulfide hydrique le cyanure mercurique desséché (1).

**Propriétés.** — Le cyanide hydrique, connu sous le nom ancien d'acide prussique est un liquide limpide comme l'eau, d'une odeur et d'une saveur particulières, stupéfiantes, analogues à celle de l'essence d'amandes amères; p. \*s. 0,6967 à + 18°; par expérience on a trouvé pour densité de sa vapeur 0,9467. Il bout déjà à + 26°,5; à - 15° il se solidifie en une masse cristalline. Il est miscible en toutes proportions à l'eau. C'est un poison qui tue presque instantanément.

Cet acide se décompose de lui-même en peu de temps; il dégage alors de la chaleur, rompt les vases qui le contiennent et se transforme en une substance d'un brun foncé et en d'autres produits. L'addition de la moindre quantité d'un autre acide empêche cette décomposition. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme rouge pourpre, en se transformant en eau et en un mélange gazeux de deux volumes d'acide carbonique et un de nitrogène. La même décomposition a lieu sous l'influence de l'oxyde cuivrique porté au rouge.

(1) Le meilleur procédé pour préparer ce corps consiste à distiller 10 p. de cyanoferrite potassique (V. Fer), avec un mélange de 7 p. d'acide sulfurique et 14 p. d'eau dans une cornue à col droit (pour condenser la plus grande partie de l'eau). On dessèche l'acide gazeux pour le déshydrater dans un tube en U, rempli de chlorure calcique et plongé dans de l'eau à 30°, puis on le reçoit dans un vase refréidi à l'aide de glace. Pour préparer l'acide étendu, on reçoit immédiatement le gaz dans de l'eau froide. Chaque opération de ce genre peut compromettre la vie, et nécessite les plus grands soins et la plus grande attention. Le cyanide hydrique est composé de :

	Eq.	Comp. cent.	Comp. cent.	Eq.
Carbone	2	44,44. )	C- 00 0	
Nitrogène	4	$\left\{\begin{array}{c} 44,44.\\ 51,86.\end{array}\right\} =$	<del>C</del> y 96,3	1
Hydrogène	1	3,70	3,7	1
C <sup>2</sup> NH =	337,5	100,00	100,0.	HCy.

Il forme avec les oxydes métalliques des cyanures métalliques et de l'eau. Avec le chlore, des chlorides hydrique et cyanique (Cf. p. 65).

6. Sulfocyanide hydrique.

(Acide sulfocyanhydrique.)

 $HC^2NS^2$ .

**Préparation.** — Le bisulfure potassique chauffé au rouge dans le cyanogène se transforme en sulfocyanure potassique =  $K + C^2NS^2$ .

On obtient le même sel en faisant bouillir une dissolution de cyanure potassique avec du soufre, ou en chauffant du cyanoferrite potassique avec le même métalloïde (V. Sels de potassium).

C'est un sel incolore, cristallisable et qui, distillé avec d'autres acides, donne le sulfocyanide hydrique =  $\mathbf{H} + \mathbf{C}^2 \mathbf{N} \mathbf{S}^2$ . Son radical, le sulfocyanogène, n'a pu être isolé jusqu'ici.

**Propriétés.** — Liquide incolore, volatil, d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique. Se décomposant spontanément avec facilité, il laisse déposer un composé jaune de sulfocyanogène. Il est caractérisé par la propriété de colorer en rouge foncé les dissolutions des sels ferriques.



# METAUX.

# GÉNÉRALITÉS.

Les 45 corps simples qu'on nomme métaux se distinguent des métalloïdes aussi bien par certaines propriétés générales extérieures, que par la nature de leurs combinaisons; cependant il y n'a entre ces deux classes de corps aucune limite assez bien tranchée, pour que plusieurs d'entre les métaux ne possèdent pas des caractères extérieurs qui appartiennent également aux métalloïdes.

A l'état compacte, tous les métaux sont doués d'un éclat particulier dit éclat métallique et tous sont opaques. La plupart des métaux, réduits en poudre, sont gris; presque incolores lorsqu'ils sont compactes, et présentant quelquefois des reflets gris ou bleus. L'or et le cuivre seuls possèdent une couleur déterminée. Les métaux sont d'excellents conducteurs de la chaleur et de l'électricité, seulement à des degrès trèsdifférents.

On en connaît beaucoup à l'état cristallin, et sans nul doute, tous sont cristallisables. Le type cristallin de la plupart d'entre eux est le cube ou l'octaèdre régulier. La plupart ont une texture cristalline. Ils sont tous fusibles, mais, il est vrai, à des températures bien différentes, comme le montrent le mercure et le platine ; plusieurs d'entre eux sont volatils et par conséquent peuvent être distillés. Leur poids spécifique varie beaucoup. Celui de l'iridium par exemple = 23, celui de l'or = 19, celui de l'argent = 10, celui du fer = 7, celui du potassium qui surnage l'eau = 0,8.

Les métaux sont en partie malléables et ductiles (susceptibles d'être forgés, tournés, laminés), en partie fragiles et cassants. La tenacité des métaux malléables est très-variable. Celle du fer, par exemple, est à

Digitized by Google

celle du plomb comme 125 : 6. Peu de métaux ont une grande dureté.

Tous les métaux s'unissent à l'oxygène, au soufre et au chlore; il est vraisemblable qu'ils peuvent s'unir à tous les autres métalloïdes, en exceptant peut-être l'hydrogène. Mais jusqu'à présent on n'a pu préparer qu'un très-petit nombre de ces combinaisons et l'on connaît peu de métaux susceptibles de se combiner au nitrogène, au carbone, au silicium et au bore. Aucun métal ne forme avec l'hydrogène de combinaison connue. Beaucoup peuvent s'unir, les uns aux autres.

## COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC L'OXYGÈNE.

Tous les métaux forment avec l'oxygène des oxybases ; quelques métaux cependant forment aussi des acides avec ce corps. On peut préparer les oxydes métalliques de différentes manières ; le procédé varie suivant le degré d'affinité de chaque métal pour l'oxygène, et la nature de l'oxyde qui doit résulter de la combinaison. On peut effectuer l'oxydation en chauffant ou en fondant les métaux dans l'air, ou dans l'oxygène pur (fer, plomb, zinc) ; par la décomposition de l'eau à la température ordinaire (potassium) ; en chauffant le métal dans la vapeur d'eau (fer); par la dissolution dans l'acide sulfurique étendu, ou par la décomposition de l'eau en présence d'un acide (fer, zinc) ; par l'acide nitrique avec formation d'oxide nitrique (cuivre, étain) ; par le salpêtre et l'action de la chaleur (nitrate potassique); par l'acide sulfurique concentré et chaud, avec production d'acide sulfureux.

Les propriétés des oxydes métalliques sont si variées que l'on ne peut donner à cet égard que très-peu de caractères généraux. Ce sont des corps solides, la plupart insolubles dans l'eau.

Pour certains métaux on ne connaît qu'un seul degré d'oxydation ; la plupart en ont 2, 3 et d'autres 4 et même 5. Il y en a plusieurs qui peuvent former toute espèce d'oxydes, c'est-à-dire, des oxybases, des hyperoxydes et des acides. Ex. : le manganèse.

On peut enlever l'oxygène à tous les oxydes métalliques, mais d'après des méthodes très-différentes, variant avec l'affinité des métaux pour ce corps et leur mode de combinaison avec lui.

On appelle réduire les oxydes, leur enlever leur oxygène, les trans-



former en métaux ; le mot *réduction* est l'expression généralement employée pour l'extraction des métaux de toutes leurs combinaisons.

Certains oxydes sont réductibles par la chaleur seule qui les décompose en oxygène et en métal; c'est le cas du platine, de l'or, de l'argent et du mercure. On les nomme métaux nobles parce que (le mercure excepté), ils possèdent la propriété de ne pas s'oxyder (se ternir), lorsqu'on les chauffe ou qu'on les fond à l'air. Les oxydes de la plupart des autres métaux, au contraire, n'abandonnent pas leur oxygène, même à la température la plus élevée. Il y a plusieurs oxides qui ne sont pas réductibles directement ; d'autres peuvent être réduits à une haute température par leur contact avec un corps doué pour l'oxygène d'une plus grande affinité que le métal qui les constitue. Ces corps sont principalement l'hydrogène et le carbone. La réduction à l'aide du premier s'opère en plaçant les oxydes métalliques dans des tubes où on les chauffe et au travers desquels on fait passer un courant de gaz. La réduction par le charbon s'effectue en petit, de la manière suivante : l'oxyde réduit en poudre est mélangé avec du charbon et un fondant (verre, borax, potasse) et le tout placé dans un creuset fermé, ou pour les métaux volatils, dans des vases en forme de cornue résistant à une forte chaleur, qu'on soumet dans un fourneau ou dans une forge à l'action d'un feu plus ou moins violent.

La quantité de charbon que l'on ajoute varie en proportion de l'oxygène que contient l'oxyde; cette quantité doit suffire exactement pour transformer tout l'oxygène de l'oxyde en oxyde et en acide carboniques. Ordinairement les oxydes les plus élevés, même des métaux non nobles, perdent déjà une partie de leur oxygène à la chaleur rouge et passent à un degré inférieur d'oxydation; c'est ce qui arrive surtout pour les hyperoxydes.

Beaucoup d'oxydes métalliques peuvent aussi être réduits sans l'action de la chaleur, notamment en plaçant un métal oxydable dans la dissolution d'un sel de l'oxyde qu'on veut réduire. Ex. : le cuivre se précipite à l'état métallique sur du fer placé dans une dissolution d'un sel cuivrique; l'argent sur le cuivre, dans une dissolution d'un sel argentique; le plomb sur le zinc, dans une dissolution d'un sel plombique, etc. Un courant électrique agit de la même manière : sous son influence les métaux se séparent tantôt en cristaux réguliers comme

## SULFURES MÉTALLIQUES.

cela a lieu pour l'argent, tantôt en une masse compacte et épaisse comme cela a lieu pour le cuivre; de là vient l'application qu'on fait de ce principe en galvanoplastie.

#### SULFURES METALLIQUES.

La plupart des métaux chauffés avec le soufre s'y combinent directement; cette combinaison est ordinairement accompagnée d'un dégagement de lumière et de chaleur, comme celle des métaux avec l'oxygène. Beaucoup de sulfures s'obtiennent aussi en faisant passer un courant de sulfide hydrique sur les oxydes ou en faisant arriver ce gaz dans des dissolutions de leurs sels; ou bien en chauffant ces oxydes dans ce gaz ou dans le sulfide carbonique gazeux; on les obtient encore en chauffant ces métaux avec du soufre ou enfin leurs sulfates avec du charbon.

La plupart des sulfures métalliques possèdent un éclat métallique parfait et sont bons conducteurs de l'électricité. En général chaque métal a autant de degrés de sulfuration qu'il a d'oxydes. Comme les oxydes, les sulfures métalliques sont des bases ou des acides (sulfides), qui peuvent se combiner entre eux. Les sulfobases résultent de la décomposition des oxybases par le sulfide hydrique, et les sulfides métalliques de la décomposition des acides correspondants par le même gaz.

Les sulfures métalliques peuvent être réduits de la même manière que les oxydes. Un petit nombre d'entre eux se décomposent en soufre et en métal par l'action seule de la chaleur, comme cela a lieu pour le sulfure aurique. Le sulfure mercurique (*cinabre*) n'est pas dans ce cas; mais si on le distille avec du fer on obtient du sulfure ferreux et du mercure métallique. Chauffés dans l'air libre (*grillage*), les sulfures métalliques se transforment en oxydes, tandis que leur soufre brûle en passant à l'état d'acide sulfureux. Quelques-uns cependant se transforment en sulfates.

Le sélénium et le tellure se comportent à l'égard des métaux exactement comme le soufre.

#### CHLORURES MÉTALLIQUES.

### PHOSPHURES MÉTALLIQUES.

Très-peu jusqu'ici sont bien connus. On les obtient par union directe, ou bien en fondant l'acide phosphorique vitreux extrait des os (Cf p. 85) avec le métal et du charbon.

L'arsenic et l'antimoine s'unissent avec beaucoup de métaux en dégageant de la lumière et de la chaleur. Ces combinaisons possèdent l'éclat métallique.

## CHLORURES MÉTALLIQUES.

Le chlore s'unit à la température ordinaire avec la plupart des métaux, et avec beaucoup, en dégageant de la chaleur et de la lumière. On prépare les chlorures métalliques de plusieurs manières : en dissolvant les métaux qui décomposent l'eau dans le chloride hydrique (*fer*, *zinc*); par la dissolution des métaux dans l'eau régale.

L'oxygène d'un grand nombre d'oxydes métalliques est déplacé au rouge par le chlore qui s'unit au métal pour former un chlorure métallique. Il y a plusieurs oxydes qui ne sont attaqués par le chlore que lorsqu'on les chauffe dans ce gaz après les avoir préalablement mélangés avec du charbon pulvérisé; il se dégage alors de l'oxyde carbonique et il se forme un chlorure métallique. La plupart des oxydes se transforment par l'action du chloride hydrique gazeux ou liquide en chlorure métallique et en eau (Cf p. 115).

La plupart des chlorures métalliques sont fusibles et volatils à une température supérieure; quelques-uns sont des liquides volatils. Beaucoup peuvent se dissoudre dans l'eau sans se décomposer. Un petit nombre seulement peuvent, comme les oxydes des métaux précieux, se décomposer par la chaleur en métal et en chlore gazeux; le chlorure aurique et le chlorure platinique, par exemple. On ne peut réduire aucun chlorure métallique en le chauffant ou en le fondant avec du charbon, mais beaucoup peuvent être réduits si on les chauffe dans l'hydrogène, ou avec un autre métal. Un métal s'unit, en général, en autant de proportions avec le chlore qu'il a d'oxydes. Il y a toujours au moins une combinaison du chlore qui correspond à un oxyde du même

## CHLORURES MÉTALLIQUES.

métal. Lorsque les oxydes, sous l'influence du chloride hydrique, se transforment en chlorures métalliques et en eau, il y a toujours pour chaque atome d'oxygène de l'oxyde 1 équiv. de chloride hydrique décomposé, parce que chaque atome d'oxygène s'empare de 1 équiv. d'hydrogène pour former de l'eau; ou, en d'autres termes, la quantité d'hydrogène qui forme de l'eau avec l'oxygène de l'oxyde est exactement la même que celle qui est nécessaire pour former du chloride hydrique avec le chlore du chlorure métallique correspondant, ce qui fait qu'on peut considérer les dissolutions des chlorures métalliques comme des hydrochlorates d'oxydes.

Lorsqu'un oxyde supérieur, tel qu'un hyperoxyde, ne possède pas de chlorure correspondant, et qu'il est décomposé par le chloride hydrique, il forme de l'eau et un chlorure correspondant à un oxyde inférieur, en même temps qu'il se dégage une quantité de chlore égale à celle que le métal aurait pu absorber en sus de celle qu'il contient, s'il avait pu former un chlorure correspondant à l'hyperoxyde. C'est là-dessus que repose l'extraction du chlore à l'aide du chloride hydrique, et de l'hyperoxyde manganique (Cf. p. 52).

On considère comme sels, les chlorures métalliques qui correspondent aux oxydes basiques. Le sel qui correspond à l'oxyde inférieur d'un métal est le *chlorure* avec la désinence *eux*-pour l'adjectif. Ex : Chlorure ferreux; celui qui correspond à l'oxyde supérieur prend alors la désinence *ique*. Ex : Chlorure ferrique.

Les degrés qui correspondent aux acides s'appellent chlorides. Ex : Chlorides sulfureux et sulfurique. Les chlorures métalliques peuvent souvent s'unir entre eux pour former des sels doubles, comme ils peuvent entrer en combinaison avec les oxydes (*Chlorures métalliques basiques*).

Tout ce qui est relatif à la formation, à la composition et à la décomposition des chlorures métalliques peut s'appliquer en général aux bromures, aux iodures et aux fluorures métalliques. Le brome et l'iode sont déplacés de leurs combinaisons métalliques par le chlore; il se forme alors des chlorures métalliques.

On peut préparer les *cyanures métalliques*, quelquefois par l'union directe, mais surtout en traitant les oxydes métalliques par le cyanide hydrique. Ce sont des sels haloïdes correspondant aux chlorures du

## ALLIAGES. — SELS.

même métal. Ils sont tous solides et la plupart se détruisent par la chaleur. Les cyanures de certains métaux forment avec d'autres des cyanures doubles.

#### COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC LE CARBONE.

Les combinaisons des métaux avec le carbone sont encore peu connues. L'acier et la fonte (carbures de fer) sont les plus importants et les mieux étudiés. Il en est de même des combinaisons métalliques du bore et du silicium.

#### ALLIAGES.

On désigne en général ainsi les combinaisons des métaux entre eux; on les obtient en fondant ces derniers ensemble. La combinaison est fréquemment accompagnée d'un dégagement de lumière et de chaleur. Les alliages les plus connus sont le laiton (zinc et cuivre), le bronze des canons et des cloches (étain et cuivre), l'argent monnayé ou ouvré (cuivre et argent). Bien qu'un grand nombre de métaux puissent être fondus ensemble en toutes proportions, on ne peut cependant pas douter qu'il ne se forme chaque fois une combinaison en proportions définies, qui se trouve mélangée avec un excès de l'un ou l'autre métal, et souvent peut cristalliser et être obtenue isolément. Il y a d'ailleurs certains métaux qui ne s'unissent pas aux autres.

On nomme *amalgames* les alliages du mercure avec les autres métaux.

## SELS.

La grande classe des combinaisons que l'on nomme sels, se divise en deux sections : sels haloïdes et sels amphides.

Les sels haloides sont les corps qui résultent de la combinaison directe d'un corps halogène avec un métal jouant le rôle de base; ou de celle d'un hydracide halogène avec une oxybase. Ex : Chlorure sodique, cyanure argentique (V. p. 114).

Les sels amphides sont ceux qui résultent de la combinaison d'une

#### OXYSELS.

oxybase avec un oxacide, ou de celle d'une sulfobase avec un sulfide. Ex : chlorate sodique, cyanate argentique, sulfhydrate sodique. On nomme les premiers oxysels et les seconds sulfosels.

Pour expliquer l'analogie que présentent dans leurs propriétés et leur manière de se comporter les sels haloïdes et les sels amphides, on a admis l'hypothèse suivante : il n'y a qu'une seule espèce de sels, ce sont les sels *haloïdes*, car les oxysels peuvent être considérés comme des combinaisons des métaux avec un corps halogène composé d'un des éléments de l'acide et de l'oxygène de l'oxyde. D'après cela le sulfate cuivrique ne serait pas représenté par Cu0 + S0<sup>3</sup> mais par Cu + S0<sup>4</sup>. Les acides hydratés seraient aussi, d'après cela, analogues aux hydracides composés ; l'acide sulfurique ne serait plus HO + S0<sup>3</sup> mais H + S0<sup>4</sup>. Les mêmes considérations peuvent s'appliquer aux sulfosels.

## 1. OXYSELS.

Lorsqu'on met en contact une quantité suffisante d'un oxacide avec un oxyde, il perd ses propriétés acides, s'unit ordinairement à l'oxyde avec un vif dégagement de chaleur, se sature et se neutralise; le nouveau corps qui en résulte est un oxysel. Ainsi de l'union de l'acide nitrique avec la potasse (oxyde potassique) résulte un sel connu sous le nom de salpêtre; de celle de l'acide sulfurique avec l'oxyde cuivrique, le vitriol bleu; de celle de l'acide sulfurique avec la chaux, le gypse.

Dans un sel, l'oxyde combiné à un acide se nomme la base du sel. Les noms scientifiques des sels sont formés de ceux de l'acide et de la base. Ex : nitrate potassique (*salpêtre*), sulfate cuivrique (*vitriol*), sulfate calcique (*gypse*), sulfite ferreux, hyposulfate calcique, etc. (Cf. p. 35.)

Pour chaque atome d'oxygène que renferme la base, il faut ordinairement un atome d'acide. Généralement les sels ont une composition qui dépend de celle des oxydes qu'ils renferment. Un sel qui possède la composition que nous venons d'indiquer est dit *sel neutre*.

Beaucoup de sels neutres peuvent s'unir avec une nouvelle quantité des oxydes qui leur servent de base. Ces nouveaux sels se nomment sels basiques ; la quantité de base ajoutée est toujours la même que

celle qui existe dans le sel neutre ou du moins est toujours avec elle dans un rapport simple.

Beaucoup de sels neutres peuvent également se combiner avec un poids déterminé de l'acide qu'ils contiennent déjà. Ces composés se nomment sels acides. La plupart sont, à proprement parler, des sels doubles résultant de la combinaison d'un sel neutre avec un acide hydraté.

Les sels doubles sont des combinaisons de deux sels neutres, contenant le même acide, mais des bases différentes.

On nomme hydrates les combinaisons des bases avec l'eau, qui, dans ce cas, remplace l'acide. Ils sont donc comme les acides hydratés des espèces de sels dans lesquels la quantité d'oxygène de l'eau est en général la même que celle de la base. Certains hydrates sont le résultat d'une union immédiate; d'autres prennent naissance par la décomposition réciproque des sels et d'autres hydrates. Quelques-uns perdent déjà leur eau à 100°, d'autres ne l'abandonnent pas même à la plus haute température.

Beaucoup de sels ont la propriété de se décomposer réciproquement de manière à ce que les acides échangent leurs bases; dans ce cas, de deux sels neutres, résultent deux autres sels neutres, sans qu'il reste ni acide ni base en liberté; les deux sels se décomposant dans le rapport de leurs poids atomiques, il arrive que chacun des deux acides s'empare de la base de l'autre de manière à en être saturé exactement. Nous citerons également ici la décomposition des sels par des bases ou des acides plus énergiques, qui déplacent les bases ou les acides plus faibles qu'eux; souvent ce fait ne repose pas seulement sur des affinités plus fortes, mais aussi sur ce que la base ajoutée s'unit avec l'acide du sel pour former un nouveau sel insoluble, et réciproquement.

Si l'on fait un mélange d'une dissolution de sulfate cuivrique avec une autre de nitrate plombique, les deux sels se décomposent, et il en résulte du nitrate cuivrique qui reste en dissolution et du sulfate plombique insoluble qui se sépare. Ici les deux sels se décomposent exactement dans le rapport de leurs équivalents, c'est-à-dire, dans la proportion de 996,25 parties de sulfate cuivrique anhydre et de 2071,25 p. de nitrate plombique. Un excès de l'un de ces deux sels ne subit aucun changement. On obtient 1896,25 parties ou 1 équiv. de sulfate plombique et 1171,25 p. ou 1 éq. de nitrate cuivrique.

### OXYSELS.

C'est de la même manière que les sels haloïdes se décomposent avec les oxysels. Une dissolution de chlorure sodique, mélangée avec une autre de nitrate argentique, donne du nitrate sodique, qui reste en dissolution, et du chlorure argentique qui se sépare sous forme de précipité blanc. Un équiv. de chlorure sodique, NaGl, et 1 éq. de nitrate argentique, AgO.NO<sup>3</sup>, se décomposent réciproquement en NaO.NO<sup>5</sup> et en AgGl; ou, 100 p. de chlorure sodique et 290 p. de nitrate argentique donnent 244  $\frac{1}{2}$  p. de chlorure argentique et 145  $\frac{1}{2}$  p. de nitrate sodique.

Une dissolution de chlorure cuivrique, mêlée à une autre d'hydrate sodique, donne de l'oxyde cuivrique hydraté qui se sépare sous forme de précipité bleu, et du chlorure sodique qui reste dissous. Du mélange de CuGl et de NaO.HO résultent CuO.HO et NaGl.

Le nitrate potassique et l'acide sulfurique concentré se décomposent réciproquement en sulfate potassique et en acide nitrique hydraté (V. p. 81). Le chlorure sodique et l'acide sulfurique concentré donnent du sulfate sodique et du chloride hydrique (V. p. 114).

Le fer placé dans une dissolution de sulfate cuivrique précipite tout le cuivre à l'état métallique, tandis que du sulfate ferreux neutre reste en dissolution. Dans ce cas, la quantité du cuivre précipité est à celle du fer dissous comme l'équivalent du cuivre est à celui du fer ; c'est-à-dire, ici, comme 396,25 : 350,00 ou comme 100 : 88,3.

Sous l'influence d'un courant électrique, tous les sels en fusion ou dissous dans l'eau-sont décomposés. La base ou le métal se rend au pôle négatif, l'acide ou le corps halogène au pôle positif.

Beaucoup de sels, qui se forment dans l'eau, s'unissent chimiquement à une certaine quantité d'eau qui a sur leur forme cristalline et surtout sur leur couleur une influence très-grande (eau de cristallisation.) Le nombre des équivalents d'eau varie beaucoup pour les différents sels. Cependant le même sel peut, suivant des circonstances différentes et notamment à diverses températures, retenir des quantités d'eau inégales et cristalliser alors sous différentes formes.

Certains sels cristallisés renferment jusqu'à 24 éq. d'eau ce qui représente souvent plus de la moitié de leur poids; d'autres ne renferment jamais d'eau de cristallisation.

Beaucoup de sels hydratés perdent à l'air sec ou par la chaleur tout ou partie de l'eau qu'ils renferment, on les nomme sels efflorescents.



#### SULFOSELS.

Beaucoup fondent facilement quand on les chauffe, en perdant tout ou partie de leur eau, ce qui fait qu'à la même température ils redeviennent solides lorsqu'ils ont abandonné toute leur eau. Quand ensuite on les mélange avec de l'eau, ils reprennent aussitôt celle qu'ils avaient perdue (durcissement du sulfate calcique par l'eau). D'autres sels attirent l'humidité de l'air et se dissolvent; ils sont déliquescents (carbonate potassique).

A part quelques exceptions, chaque acide peut former un sel avec chacune des bases; le nombre des sels est donc très-considérable. Outre la combinaison immédiate, il existe beaucoup d'autres voies par lesquelles les sels se produisent, comme le montrent, entre autres, les exemples de décomposition réciproque cités plus haut, ainsi que la transformation du sulfure cuivrique en sulfate, lorsqu'on le grille à l'air. Les sels sont, les uns solubles dans l'eau, cristallisables, doués d'une saveur salée particulière, rappelant généralement celle de la base; les autres, insolubles, insipides, même lorsqu'ils renferment de l'eau de cristallisation, et donnent des précipités amorphes ou pulvérulents, c'est-à-dire, formés de cristaux microscopiques.

On peut obtenir certains d'entre eux à l'état cristallin par la fusion à une haute température. Beaucoup des sels, qu'on ne peut pas faire cristalliser artificiellement, se présentent à l'état de cristaux dans le règne minéral.

## 2. SULFOSELS.

Ils résultent de la combinaison d'une sulfobase avec un sulfide. Leur nombre n'est pas à beaucoup près aussi considérable que celui des oxysels, parce qu'il n'y a pas tant de sulfides que d'oxacides. Les sulfosels s'obtiennent tantôt par combinaison immédiate d'une sulfobase avec un sulfide, tantôt par la décomposition d'un oxysel au moyen du sulfide hydrique; l'arséniate sodique 3NaO. As0<sup>5</sup>, p. ex., est transformé par ce sulfide en sulfarséniate sodique 3NaS: AsS<sup>5</sup> dans lequel tous les équiv. d'oxygène de l'arséniate sont remplacés par autant d'équiv. de soufre ; on les obtient aussi, en dissolvant un sulfide dans une solution de potasse, d'où il résulte à la fois un oxysel et un sulfosel. Beaucoup de sulfosels sont cristallisables, et ne diffèrent pas des oxysels par leurs

## 132 ÉTAT NATUREL ET EXTRACTION DES MÉTAUX.

propriétés générales extérieures. Beaucoup se présentent dans le règne minéral.

La composition des sulfosels est régie par les mêmes lois que celle des oxysels. En général ils sont décomposés par les oxacides, de telle façon que le sulfide se sépare et qu'il se dégage du sulfide hydrique provenant de l'action de l'eau, qui cède son hydrogène au soufre et son oxygène au métal, en produisant une oxybase qui se combine à l'oxacide ajouté.

Pour désigner ces sels on emploie le même artifice que pour les oxysels; c'est ainsi que l'on nomme, par exemple, sulfocarbonate, sulfhydrate, sulfarséniate, les sulfosels formés par les sulfides carbonique, hydrique, arsénique (sulfocarbonate sodique, sulfhydrate sodique, sulfarséniate argentique).

## Etat naturel et extraction des métaux.

On les trouve dans la nature à l'état *libre* ou *natif*, comme les métaux nobles et le cuivre, ou à l'état de combinaison (*minerais*) :

a) Oxydés, tels que les métaux alcalins et terreux, la plupart des minerais de fer.

b) A l'état de sulfures métalliques ; par exemple, sulfure cuivrique, sulfure plombique.

c) Antimoniés, arséniés, comme le cobalt et le nickel.

d) Sous forme de *chlorures métalliques*, tel que le chlorure sodique (sel de cuisine).

e) A l'état d'oxysels ; comme le sulfate et le carbonate calciques (gypse et pierre à chaux).

Un très-petit nombre se trouvent à l'état de séléniures, tellurures, bromures, iodures et fluorures métalliques.

Les procédés chimiques et industriels par lesquels les métaux utiles sont extraits en grand de leurs minerais, ce qui constitue l'objet de la *métallurgie*, sont très-variés et souvent très-compliqués suivant la nature du minerai ou du métal. En général on réduit les oxydes en les fondant avec du charbon dans des fourneaux particuliers (*four-* *neaux à réverbère* et *hauts fourneaux*), dans lesquels le carbone agit en même temps comme producteur de chaleur et comme moyen de réduction.

Les sulfures métalliques sont d'abord transformés, ordinairement en oxydes par le grillage, et ensuite réduits par le charbon. La gangue qui accompagne le minerai fond d'abord et forme les scories dont on change à volonté les propriétés à l'aide de fondants convenables qu'on y ajoute (spath-fluor, quartz, pierre à chaux).

# Classification des métaux.

D'après leurs propriétés chimiques on peut classer les métaux en différents groupes, qui cependant ne sont pas séparés les uns des autres par des limites bien tranchées.

Plusieurs métaux semblent prendre des états allotropiques différents qui les font par conséquent appartenir à différentes classes.

On nomme métaux *légers* les métaux alcalins et terreux, tous les autres ont reçu le nom de métaux *lourds*.

Les métaux légers constituent les bases. Celles-ci ont des poids spécifiques plus considérables que les métaux eux-mêmes.

- I. CLASSE. Métaux qui décomposent l'eau, soit à la température ordinaire, soit à une température plus élevée, soit en présence des acides. Leurs degrés inférieurs d'oxydation constituent les bases énergiques.
  - 1. Potassium
  - 2. Sodium
  - 3. Lithium
  - 4. Ammonium

Métaux alcalins.

- 5. Barium
- 6. Strontium
- 7. Calcium
- 8. Magnésium

Digitized by Google

Métaux terreux.

- 9. Aluminium
- 10. Glucinium
- 11. Yttrium
- 12. Erbium
- 13. Terbium
- 14. Zirconium
- 15. Norium
- 16. Thorium
- 17. Cérium
- 18. Lanthane
- 19. Didyme
- 20. Manganèse
- 21. Zinc
- 22. Cadmium
- 23. Fer
- 24. Nickel

Réductibles par l'hydrogène.

- 25. Cobalt
- 26. Etain
- 27. Titane
- 28. Urane
- 29. Chrome.
- II. CLASSE. Métaux qui ne décomposent pas l'eau et dont, au moins, les degrés inférieurs d'oxydation, qui renferment un atome d'oxygène, sont des bases.
  - 1. Mercure
  - 2. Argent
  - 3. Palladium

4. Iridium > Métaux nobles.

- 5. Platine
- 6. Or
- 7. Rhodium
- 8. Ruthénium
- 9. Osmium
- 10. Plomb



135

- 11. Bismuth
- 12. Cuivre.

Ils sont tous réductibles par l'hydrogène.

III. CLASSE. — Métaux dont les degrés supérieurs d'oxydation sont des acides.

- 1. Tungstène
- 2. Molybdène
- 3. Vanadium
- 4. Tantale
- 5. Niobium.

Les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse, du fer, de l'étain, du titane, de l'urane, du chrome et de l'osmium sont également des acides.

## I. GROUPE DES MÉTAUX QUI DÉCOMPOSENT L'EAU.

(MÉTAUX ALCALINS ET TERREUX.)

Les oxydes des métaux compris dans cette section, se divisent en trois classes : *Alcalis, terres alcalines et terres proprement dites;* on leur a conservé les anciens noms qu'ils portaient avant d'être connus comme oxydes.

a) Les alcalis sont au nombre de trois : Potasse, Soude et Lithine (1). On les appelait autrefois sels lixiviels, parce qu'on obtenait la potasse et la soude par la lixiviation des cendres des plantes. Ils sont solubles dans l'eau.

b) Les terres alcalines sont au nombre de quatre : Baryte, Strontiane, Chaux et Magnésie. Elles se distinguent des alcalis par une solubilité moindre et par l'insolubilité de leurs carbonates neutres.

<sup>(1)</sup> On place aussi l'ammoniaque parmi les alcalis, bien qu'elle ne soit formée que de nitrogène et d'hydrogène (V. Ammonium).

c) Les terres proprement dites sont au nombre de huit : Alumine, Glucine, Yttrya, Erbine, Terbine, Zircone, Norine et Thorine.

Elles sont complétement insolubles dans l'eau.

Les alcalis et les terres alcalines sont les bases salifiables les plus énergiques. Ils ont, à part la magnésie qui est moins soluble, une saveur particulière, corrosive (saveur urineuse). Ils détruisent les tissus végétaux et animaux, ils sont corrosifs, caustiques, propriété à laquelle les alcalis purs doivent leur ancien nom d'*alcalis caustiques*. Ils colorent en vert certaines couleurs végétales bleues ou rouges (p. ex : les matières colorantes des violettes, des choux rouges, des roses), et en bleu le tournesol rougi par les acides (réaction *alcaline* contrairement à celle des *acides* (V. p. 74).

Aucun des métaux de cette section ne se rencontre à l'état natif; mais la potasse, la soude, la chaux, la magnésie et l'alumine combinées aux acides, notamment à l'acide silicique et à l'acide carbonique constituent la plus grande partie de notre planète.

Jusqu'en 1807, on a considéré les alcalis et les terres comme des corps simples. C'est à cette époque que Humphry Davy découvrit que la potasse et la soude pouvaient être décomposées en métal et en oxygène par le courant d'une forte pile galvanique, d'où il put conclure que ces corps et ceux qui appartiennent à ce groupe sont des corps composés.

## 1. POTASSIUM.

**Etat naturel.** — Très-répandu; combiné, à l'état de potasse, à plusieurs acides, notamment à l'acide silicique; très-abondant sous forme de feldspath et de mica, et dans les produits de désagrégation de roches, notamment dans la terre arable.

Il est combiné aux acides végétaux dans les sucs des plantes, ce qui fait qu'on le retrouve dans les cendres des végétaux; uni à l'acide phosphorique dans les tissus animaux; à l'état de chlorure potassique dans l'eau de mer.

**Propriétés.** — Métal d'un blanc d'argent, très-brillant, très-mou, malléable; p. s. = 0,865; dur et cassant à 0°, complétement liquide à + 55°. Il se volatilise au rouge, en formant des vapeurs vertes.

Exposé à l'air, le potassium se ternit immédiatement et s'oxyde en

formant de la potasse, c'est pourquoi on est obligé de le conserver dans l'huile de Pétrele. Fondu à l'air, il prend feu et brûle avec flamme. Jeté dans l'eau, il s'enflamme instantanément et brûle avec une flamme rouge. A l'abri de l'air, le potassium décompose l'eau avec violence en dégageant de l'hydrogène ; dans les deux cas la potasse formée reste dissoute dans l'eau.

De plus, le potassium à une température élevée, enlève l'oxygène à la plupart des corps oxydés, le plus souvent avec production de lumière et de chaleur; il brûle aussi non-seulement dans l'oxygène, mais dans tous les gaz qui en renferment, tels que l'oxyde nitrique et l'acide carbonique. Il brûle également dans le chlore avec flamme et enlève ce corps à la plupart de ses composés; il s'enflamme aussi dans le sulfide hydrique, le phosphure hydrique, le fluoride silicique gazeux en décomposant ces gaz, et en formant des composés potassiques.

Extraction. — a) Par la décomposition de l'hydrate potassique au moyen de la pile.

b) Par la décomposition de l'hydrate potassique par le fer métallique à la chaleur blanche.

c) Par la distillation d'un mélange de carbonate potassique et de charbon (crème de tartre calcinée), à la chaleur blanche dans une cornue de fer forgé.

Potasse, oxyde potassique K = 590. Il résulte de la combustion du potassium dans l'oxygène sec. Masse blanche, cassante, qui se combine avec l'eau avec un dégagement considérable de chaleur, pour former un hydrate.

Il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté, parce qu'il se produit en même temps un hyperoxyde jaune, KO<sup>3</sup>, qui n'est pas encore très-bien connu; ce corps dégage de l'oxygène au contact de l'eau et se transforme en hydrate potassique.

Hydrate potassique,  $\dot{KH} = 702.5$ . (Potasse caustique, pierre à cautère). On le prépare ordinairement à l'aide du carbonate potassique; c'est sous forme de ce dernier sel qu'on emploie la potasse dans l'industrie, notamment pour la fabrication du verre et du savon; la consommation qu'on en fait est immense. On l'extrait en grand, dans ce but, des cendres de bois et surtout de celles des plantes. Les cendres sont un mélange de sels insolubles et de sels solubles; parmi ces der-

niers le plus important est le carbonate potassique. On lave les cendres avec de l'eau et l'on évapore à siccité la lessive obtenue; le résidu est du carbonate potassique impur et coloré en brun par des matières organiques qui n'ont pas été brûlées. On calcine alors cette masse dans un fourneau à réverbère et l'on obtient la matière connue vulgairement sous le nom de *potasse*. C'est du carbonate potassique rendu plus ou moins impur par les divers sels auxquels il est mélé. La *potasse du commerce* est une masse solide, blanche ou fréquemment colorée en bleu ou en vert très-tendres par du manganèse; elle est déliquescente à l'air et douée d'une saveur fortement alcaline.

On dissout ce produit dans une petite quantité d'eau et l'on en sépare la silice par filtration, les sels étrangers par la cristallisation ; puis enfin, en concentrant les eaux-mères, on obtient un carbonate potassique plus pur.

Le carbonate potassique n'abandonne son acide carbonique à aucune température; on ne peut le transformer en hydrate potassique que par voie humide. Dans ce but, on dissout 1 partie de carbonate potassique dans au moins 10 parties d'eau, et l'on porte cette dissolution à l'ébullition dans une capsule de fer poli ou d'argent. On ajoute alors peu à peu, en continuant à faire bouillir, de petits fragments de chaux pure éteinte, qui enlève au sel son acide carbonique et se sépare sous forme de carbonate calcique insoluble de la dissolution limpide de potasse; il faut  $\frac{1}{2}$  partie de chaux pour 1 partie de carbonate potassique. La dissolution éclaircie (lessive caustique) est ensuite promptement évaporée à siccité dans un vase de fer poli ou d'argent, et l'hydrate potassique qui reste est fondu au rouge dans un creuset en argent.

Pour préparer en petit une dissolution de potasse parfaitement pure, on chauffe au rouge, dans un creuset de fer ou de cuivre, 1 partie de nitrate potassique (salpêtre) pur et pulvérisé avec 2 ou 3 parties de cuivre en lames minces finement découpées, l'acide nitrique est détruit et l'on obtient un mélange d'oxyde cuivrique et de potasse. A l'aide de l'eau, on extrait la potasse à l'état d'hydrate et l'on décante le liquide éclairci.

L'hydrate potassique est blanc, dur, cassant ; il tombe rapidement en déliquescence au contact de l'air, et se dissout dans l'eau en produisant une forte élévation de température ; il est également soluble dans

l'alcool; il est doué d'une saveur très-caustique et agit sur la plupart des tissus végétaux et animaux en les modifiant ou en les détruisant; sa dissolution attaque le verre et il dissout les vases en argile dans lesquels on le fond. Il s'empare promptement de l'acide carbonique de l'air, en même temps que de son humidité.

Il fond déjà au-dessous du rouge et coule comme de l'huile; il se volatilise à une chaleur supérieure sans perdre son eau d'hydratation qui représente 16 p. 0/0 de son poids.

La potasse est la base salifiable la plus énergique et déplace toutes les autres de leurs combinaisons salines.

SULFURES POTASSIQUES. — Le potassium et le soufre fondus ensemble s'unissent avec un vif dégagement de chaleur et de lumière; suivant les circonstances, ces deux corps peuvent se combiner en quatre proportions pour former KS, KS<sup>2</sup>, KS<sup>3</sup>, KS<sup>5</sup>.

Le monosul fure potassique, K, est une masse rouge-brun, cristalline, fusible; très-soluble dans l'eau qu'elle ne colore pas, mais qu'elle échauffe; déliquescente; dégageant du sulfide hydrique au contact des acides, sans laisser déposer de soufre. Chauffé dans l'air il brûle en se transformant en sulfate potassique. On l'obtient en fondant au rouge intense le sulfate potassique neutre avec du charbon ou dans un courant d'hydrogène (1). Pour l'obtenir dissous on prend une solution d'hydrate potassique qu'on place par moitié dans deux vases; on sature complétement le liquide contenu dans l'un par le sulfide hydrique et on y mêle le liquide du second. Ce sulfure potassique est la sulfobase la plus énergique; il se combine aux sulfides hydrique, carbonique, arsénique et antimonique, qui le dissolvent facilement. Sa solution a une réaction très-alcaline.

Si l'on fond ensemble, au rouge naissant, parties égales de carbonate potassique et de soufre, l'acide carbonique se dégage et l'on obtient une

(1) Si l'on chauffe du sulfate potassique avec beaucoup plus de charbon que n'en exige sa réduction, par ex : 2 p. de sel avec 1 p. de noir de fumée, on obtient un sulfure potassique qui, en raison du grand état de division dans lequel il se trouve et des particules de charbon interposées dans sa masse, s'enflamme spontanément dans l'air. On l'appelle *pyrophore*.

### POTASSIUM.

masse brune, cassante, qu'on nommait anciennement foie de soufre. Ce produit consiste en un mélange de 1/4 de sulfate potassique et de 3/4 de *pentasulfure* potassique, KS<sup>5</sup>. Ce sulfure potassique a l'odeur et la saveur du sulfide hydrique; il se liquéfie à l'air, et se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune. Les acides en dégagent du sulfide hydrique en même temps qu'il se précipite du soufre sous forme de poudre blanche (lait de soufre).

On obtient aussi ce sulfure en fondant ensemble du soufre et de l'hydrate potassique, ou en faisant bouillir du soufre avec une solution de potasse caustique; mais, dans ce dernier cas, il se forme non-seulement du sulfate, mais aussi de l'hyposulfite potassiques. Une dissolution de sulfure potassique exposée au contact de l'air en absorbe promptement l'oxygène qui transforme le sulfure d'abord en hyposulfite puis en sulfate potassique; les polysulfures laiss ent en même temps déposer du soufre.

Le Séléniure potassique est soluble dans l'eau à laquelle il communique une couleur rouge. Exposée à l'air, la dissolution abandonne tout son sélénium à l'état de poudre rouge-noirâtre; avec les acides elle dégage du sélénide hydrique.

Le *Tellurure potassique*, se dissout dans l'eau en la colorant en rouge pourpre foncé. La dissolution, exposée à l'air, laisse déposer promptement tout le tellure sous forme de poudre grise; au contact des acides, il dégage du telluride hydrique.

Phosphure potassique. — Le phosphore et le potassium fondus ensemble, à l'abri du contact de l'air, se combinent en dégageant de la lumière et de la chaleur et forment une masse brune, qui, jetée dans l'eau, dégage du phosphure hydrique.

Arséniure potassique. — Le potassium et l'arsenic s'unissent avec un vif dégagement de lumière et de chaleur. Le produit est brun, il dégage avec l'eau de l'arséniure hydrique en même temps qu'il se dépose de l'arsenic.

Antimoniure potassique. — Il se produit également avec dégagement de lumière et de chaleur. On le prépare en fondant ensemble de l'antimoine, du charbon et du carbonate potassique. Il est doué de l'éclat métallique. Il dégage, dans l'eau, de l'hydrogène pur et laisse déposer de l'antimoine.

### 140

Digitized by Google

### SELS DE POTASSIUM.

### SELS DE POTASSIUM.

L'acide hyperchlorique et l'acide tartrique donnent dans les dissolutions concentrées des sels de potassium un précipité blanc cristallin; le chlorure platinique, un précipité jaune (*bitartrate*, *hyperchlorate* et *chloroplatinate potassiques*).

Chlorure potassique, KGl. — Il se trouve en grande quantité dans l'eau de la mer et dans les sources salées. Il cristallise en cubes incolores, transparents; il a la même saveur que le sel de cuisine; il est très-soluble dans l'eau et fond à la chaleur rouge. Il se produit par la combustion spontanée du potassium dans le chlore; on l'obtient aussi en dissolvant le carbonate potassique dans le chloride hydrique, ou en portant au rouge le même sel dans du chlore gazeux. On l'obtient également comme produit accessoire dans plusieurs opérations industrielles.

Bromure potassique, KBr. Il cristallise en cubes inaltérables à l'air; il ressemble d'ailleurs beaucoup au chlorure potassique.

lodure potassique, KI. Il existe dans les cendres des plantes marines (Varechs). On peut le préparer de diverses manières.

a) En saturant du carbonate potassique pur par l'iodide hydrique.

b) En précipitant exactement une dissolution bouillante d'iodure sesquiferrique, par le carbonate potassique, lorsqu'on met de l'iode et de l'eau en contact avec un excès de limaille de fer pure; il se forme aussitôt de l'iodure ferreux qui se dissout. Pour obtenir de l'iodure sesquiferrique on dissout dans cette liqueur filtrée  $\frac{1}{3}$  de la quantité d'iode déjà employée. Le fer est précipité à l'état d'hydrate ferroso-ferrique brun noirâtre.

c) En dissolvant de l'iode jusqu'à saturation dans l'hydrate potassique; il se forme alors de l'iodure et de l'iodate potassiques. Pour transformer ce dernier en iodure potassique, on mêle à la dissolution un poids de noir de fumée pur, et préalablement calciné, égal à  $\frac{1}{10}$  du poids de l'iode employé; on évapore à siccité, on calcine légèrement le résidu; on le dissout ensuite dans l'eau; on filtre la dissolution, si cela est nécessaire, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

L'iodure potassique cristallise en cubes tantôt transparents, tantôt opaques et blancs; sa saveur est franchement salée; il est très-soluble dans l'eau et soluble aussi dans l'alcool. Il fond à la chaleur rouge. L'eau chlorée, l'eau bromée et l'acide nitrique, chargé de vapeurs nitreuses précipitent l'iode de sa dissolution. L'iodure potassique est la forme principale sous laquelle on administre l'iode comme médicament.

# Le Fluorure potassique, KF, est déliquescent.

Le Fluosilicate potassique,  $3KF + 2SiF^{s}$ , est une poudre blanche, presque insoluble, qui se sépare sous forme d'un précipité très-transparent, amorphe et chatoyant, lorsqu'on sature de la potasse par le fluorhydrate silicique, ou lorsqu'on fait arriver ce gaz dans une dissolution d'un sel potassique. Chauffé avec du potassium il donne du silicium amorphe, mais qui cristallise lorsqu'on le fond avec de l'aluminium.

Cyanure potassique, KGy. On l'obtient par la combustion du potassium dans le cyanogène, combustion qui s'effectue avec dégagement de lumière et de chaleur; on le prépare impur en chauffant la potasse avec des matières animales (V. Cyanogène, p. 63).

Le procédé de préparation le plus avantageux consiste à fondre un mélange intime de cyanoferrite potassique anhydre et de charbon provenant de la calcination d'un poids égal d'acide tartrique; on peut l'obtenir également, mais mélangé à du cyanate potassique en fondant 8 p. de cyanure double anhydre avec 3 p. de carbonate potassique pur dans un creuset en fer, et séparant par décantation le sel fondu, du fer réduit dans l'opération.

On l'obtient dans un grand état de pureté en saturant une dissolution alcoolique d'hydrate potassique par le cyanide hydrique. Le cyanure potassique est incolore ; il cristallise en cubes ; il est très-fusible ; il a une réaction alcaline, une saveur et une odeur d'acide prussique ; il est de plus très-vénéneux. Fondu à l'air, il se transforme en cyanate potassique ; la fusion avec de l'oxyde plombique et plusieurs autres oxydes lui fait subir la même transformation, les métaux étant réduits à l'état

Digitized by Google

métallique. Il est très-soluble dans l'eau; par l'ébullition sa dissolution se transforme en ammoniaque et en formiate potassique.

Sulfocyanure potassique, K.C<sup>2</sup>NS<sup>2</sup>. On l'obtient en chauffant une dissolution de cyanure potassique avec du soufre en fleurs. On le prépare plus directement en fondant ensemble 46 p. de cyanoferrite potassique anhydre, 17 p. de carbonate potassique et 32 p. de soufre. On l'extrait de la masse par l'alcool bouillant. Il constitue de grands prismes incolores qui se dissolvent dans l'eau en produisant un abaissement considérable de température. Il est très-fusible.

١

SULFATES POTASSIQUES. — Le sulfate neutre, KS, donne des cristaux anhydres, durs, peu solubles et doués d'une saveur amère; on l'obtient souvent comme produit secondaire.

Le bisulfate potassique  $\dot{KS} + \dot{HS}$ , cristallise comme le précédent; il a une saveur acide; il est très-soluble, très-fusible; perdant d'abord son eau, et plus tard, à une température élevée et soutenue, son excès d'acide. On l'obtient, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acide nitrique, ou en fondant du sulfate neutre avec moitié de son poids d'acide sulfurique.

Sulfite potassique,  $\dot{KS} + 2aq$ . On l'obtient en saturant une dissolution étendue de carbonate potassique par l'acide sulfureux. Cristaux très-solubles.

Le bisulfite anhydre,  $\dot{K}\ddot{S}^2$ , s'obtient par le même procédé en employant une dissolution concentrée et chaude. Cristaux durs, peu solubles et inaltérables à l'air. L'alcool précipite  $\ddot{K}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$  de sa dissolution sursaturée par l'acide sulfureux.

Hyposulfate potassique (dithionate), KS<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. On l'obtient en décomposant l'hyposulfate manganeux (V. p. 77), par le carbonate potassique. Il donne des cristaux inaltérables à l'air.

Hyposulfite potassique (dithionite),  $\dot{K}S^2O^2$ . On le prépare en faisant bouillir une dissolution de sulfite potassique neutre avec du soufre en fleurs. Il cristallise en retenant diverses proportions d'eau. Il est très-soluble.

# SELS DE POTASSIUM.

Trithionate potassique, KS'O'. On l'obtient en faisant passer de l'acide sulfureux dans une dissolution de dithionate ou de sulfure potassique. Il cristallise en prismes incolores, très-solubles et qui ne renferment pas d'eau.

Le séléniate potassique, KSe, a la même forme cristalline que le sulfate.

Phosphate potassique,  $\dot{K}^{3}\ddot{\Psi}$ . Il se produit lorsqu'on chauffe un mélange d'acide phosphorique et un excès de carbonate potassique qui abandonne 3 équiv. d'acide carbonique. Ce sel forme de petits cristaux très-solubles. Si l'on sature du carbonate potassique par de l'acide phosphorique ordinaire jusqu'à réaction acide, on obtient de gros cristaux très-réguliers d'un sel qui a pour formule  $\dot{K}\dot{H}^{2} + \ddot{\Psi}$ .

Arséniate potassique,  $\dot{KH}^2 + \ddot{A}s$ . Ce sel forme de gros cristaux inaltérables à l'air, très-solubles, et de la même forme que ceux du phosphate. Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à fondre de l'acide arsénieux avec un poids égal de nitrate potassique, puis à dissoudre dans l'eau la masse vitreuse obtenue.

Antimoniate potassique, K Sb. On l'obtient en chauffant de l'antimoine avec 4 parties de salpêtre; l'antimoine s'oxyde alors en dégageant de la lumière et de la chaleur. L'eau froide enlève à la masse l'excès de potasse, et l'eau bouillante, le sel neutre difficilement cristallisable qu'elle contient.

Le résidu blanc, insoluble dans l'eau, est un sel acide que l'on peut obtenir aussi en précipitant la dissolution du sel neutre par l'acide carbonique.

Nitrate potassique (salpêtre), KN. Cristaux en colonnes, striés, ordinairement creux, d'une saveur fraîche et très-salée. 400 p. d'eau à 0° en dissolvent 13 p. et 236 p. à 97°. Il fond au rouge et se prend par le refroidissement en une masse cristalline opaque. Il dégage de l'oxygène à une température plus élevée et se transforme en nitrite potassique. A la chaleur rouge il active beaucoup la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, du fer et du zinc (décrépitation).

On fait une très-grande consommation de salpêtre, surtout pour la fabrication de la poudre à canon et pour la préparation des acides sulfurique et nitrique. Il a aussi une certaine importance comme médicament. Une grande partie du salpêtre qu'on emploie, se trouve naturellement effleuri à la surface du sol de certains pays, principalement dans les climats chauds; par exemple, au Bengale, en Egypte, à Ceylan, en Hongrie. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, il se forme dans ces terrains de l'acide nitrique, dû à l'oxydation des matières organiques nitrogénées en putréfaction qu'ils renferment, et cet acide se combine avec les bases, notamment avec la potasse et la chaux. Les procédés de préparation artificielle du salpêtre sont basés sur les mêmes réactions : on mélange des terres contenant de la potasse et de la chaux avec des matières organiques de toute nature, en voie de décomposition. On étale le mélange sur des murs étroits et percés de jours, on l'humecte et on l'abandonne au contact de l'air pendant des années entières. Les nitrates que renferment ces terres sont ensuite dissous par l'eau, tandis que l'on transforme, selon le besoin, le sel de chaux en sel de potasse par l'addition de cendres. On extrait alors du salin, le salpêtre brun à l'état brut et on le purifie par des cristallisations successives.

La poudre à tirer est un mélange intime de 75 p. 0/0 de salpêtre, 12 de soufre et 13 de charbon; ce qui correspond à très-peu près à 1 équiv. de salpêtre, 1 éq. de soufre et 3 éq. de charbon, qui, par la combustion de la poudre, se transforment en sulfure potassique, en nitrogène et en acide carbonique. Les proportions varient d'ailleurs un peu suivant les diverses sortes de poudre qu'on veut obtenir.

Chlorate potassique, K Ĝl. Il se présente ordinairement sous forme de paillettes nacrées d'une saveur très-analogue à celle du salpêtre ; il est très-peu soluble dans l'eau froide ; il fond, sans se décomposer, à une chaleur modérée; mais, à une température plus élevée, il se décompose en oxygène, en chlorure et en hyperchlorate potassiques ; il se transforme enfin en chlorure potassique. Mélangé aux corps combustibles (soufre, phosphore), il détonne sous l'influence d'un choc ou même d'un frottement avec une forte explosion, en dégageant de la lumière et de la chaleur. On l'obtient en saturant avec du chlore une dissolution concentrée de potasse caustique ou préférablement un mé-

10

Digitized by Google

# SELS DE POTASSIUM.

lange chaud de 1 éq. de chlorure potassique et 6 éq. de chaux réduite en bouillie (Cf. p. 93).

L'hyperchlorate potassique, K Gl, forme de petits cristaux excessivement peu solubles. On l'obtient par précipitation en traitant un sel potassique quelconque par l'acide hyperchlorique libre (V. pour sa production, p. 93).

Iodate potassique, K I. Très-petits cristaux, peu solubles. Il se sépare sous forme d'une poudre blanche, lorsqu'on dissout de l'iode dans une solution de potasse concentrée.

CARBONATES POTASSIQUES. — Le carbonate neutre,  $\dot{K}$   $\ddot{C}$ , se présente sous forme d'une masse blanche, d'une saveur très-âcre et d'une réaction alcaline ; il est très-déliquescent, cristallise difficilement et fond au rouge intense. Impur, il constitue *la potasse du commerce* (V. p. 138). On peut l'obtenir aussi par la calcination de la pierre à vin (bitartrate potassique), et la lixiviation de la masse charbonneuse qui en résulte.

Le Bicarbonate,  $\mathbf{K}\mathbf{\ddot{C}} + \mathbf{H}\mathbf{\ddot{C}}$ , donne des cristaux transparents, non déliquescents; chauffé, il perd toute son eau et la moitié de son acide. Il exige pour se dissoudre environ 4 p. d'eau froide, pour 1 p. de sel. Sa dissolution, portée à l'ébullition, se transforme en sel neutre. On l'obtient en saturant de la potasse ou de la pierre à vin calcinée et humectée par de l'acide carbonique en les plaçant sur des cuves contenant des liquides en fermentation.

• OXALATES POTASSIQUES. — Le bioxalate,  $\dot{K}.\ddot{G}H\ddot{G} + 2$  aq., est connu sous le nom de sel d'oseille, on l'extrait par évaporation du suc de l'oxalis acetosella. Il forme des cristaux blancs, très-peu solubles, d'une saveur très-acide. En saturant ce sel par du carbonate potassique on obtient l'oxalate neutre également cristallisable, très-soluble, et qui a pour formule  $\dot{K}\ddot{G} + 2$  aq.

Le silicate potassique est un élément constitutif de beaucoup de minéraux, entre autres du feldspath. L'acide silicique fondu avec un excès de carbonate potassique en dégage une quantité d'acide carbonique



renfermant autant d'oxygène que l'acide silicique. Il en résulte  $K^{s}\ddot{S}i^{2}$ . On obtient ce sel à l'état de pureté en fondant 50 p. de carbonate potassique avec 11 p. d'acide silicique. Il est amorphe, déliquescent. Les acides en précipitent l'acide silicique sous forme gélatineuse. Il existe encore d'autres silicates potassiques, mais on ne peut les obtenir que difficilement à des degrés de saturation déterminés, parce qu'ils ne sont pas cristallisables, du moins par voie humide. Le silicate potassique est un des éléments de la plupart des verres (Voir à ce sujet et pour le verre soluble l'article *Silicate sodique*).

Cyanate potassique,  $\dot{KGy}$ . Il cristallise en paillettes semblables au chlorate potassique et qui possèdent la saveur du salpêtre; il est fusible sans décomposition, et très-soluble dans l'eau. La dissolution se transforme bientôt, surtout par l'action de la chaleur, en bicarbonate potassique et en ammoniaque qui se dégage. Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à fondre ensemble 8 p. de cyanoferrite potassique anhydre et 3 p. de carbonate potassique desséché, et à ajouter peu à peu à la masse en fusion 18 parties d'oxyde plombique rouge sec (minium) (Cf p. 104). On décante alors le cyanate potassique en fusion et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Sulfhydrate potassique, KS + HS ou KH. Il se présente sous forme de grands cristaux, incolores, déliquescents, d'une saveur franchement alcaline, et dans lesquels la base et l'acide contiennent exactement la même quantité de soufre : on l'obtient en saturant l'hydrate potassique par le sulfide hydrique, ou en chauffant au rouge le sulfure ou le carbonate potassiques dans le même gaz.

Par la dissolution des sulfides carbonique, arsénique, antimonique, dans le sulfure potassique, on obtient les sulfosels potassiques de ces sulfides. Ils cristallisent mal ou point du tout.

Quand on verse sur du sulfide antimonieux amorphe une dissolution de sulfure potassique, sa couleur rouge passe au brun, en même temps qu'il absorbe une petite quantité de sulfure potassique. On obtient un composé brun semblable et mélangé à de l'acide antimonieux, lorsqu'on dissout du sulfide antimonieux noir et pulvérisé dans une solution bouillante de carbonate potassique; ce corps se dépose par le refroidis-

Digitized by Google

#### SODIUM.

sement. Cette préparation est connue en pharmacie sous le nom de kermès minéral.

Alliages du potassium. Le potassium s'allie avec la plupart des métaux. En général ces alliages, mis dans l'eau, dégagent de l'hydrogène, tandis que le potassium s'oxyde et que l'autre métal se sépare.

### 2. SODIUM.

**Etat naturel.**—Aussi répandu que le potassium; à l'état de soude, combiné à l'acide silicique dans un grand nombre de minéraux; en outre, à l'état de carbonate, de sulfate, de nitrate et de borate sodiques natifs; en très-grande quantité à l'état de chlorure sodique (sel gemme, sel marin, sel de cuisine). L'organisme animal et végétal renferment toujours des sels sodiques.

**Propriétés.** — Il ressemble beaucoup au potassium; p. s. 0,972. Il s'oxyde un peu moins facilement que ce métal et ne s'enflamme pas dans l'eau froidc, mais il s'oxyde très-rapidement en tournoyant à la surface de ce liquide et dégage de l'hydrogène. Il s'enflamme sur l'eau chaude.

**Extraction.** — Semblable à celle du potassium; mais en grand on prépare le sodium avec avantage de la manière suivante : on fait un mélange intime de 30 kil. de carbonate sodique.

13 — de houille,
5 — de craie.

On introduit la masse préalablement desséchée dans des bouteilles à mercure ou mieux dans des cylindres en tôle forte qu'on chauffe ensuite dans un fourneau à réverbère, et l'on recueille dans l'huile de naphte le produit de la distillation.

Soude, Na ou hydrate sodique, NaH. Ses propriétés et sa préparation sont analogues à celles de la potasse. La soude n'est pas déliquescente, elle devient seulement humide et se transforme en carbonate sodique sec. On obtient facilement une solution de soude caustique, en dissolvant 1 partie de carbonate sodique cristallisée dans 8 parties d'eau, et mettant ce liquide en contact avec une partie d'hydrate calcique dans un vase fermé qu'on agite fréquemment.

#### SODIUM.

On emploie la soude dans les arts, en aussi grande quantité et pour les mêmes usages que la potasse; aussi la prépare-t-on artificiellement en grand de plusieurs manières, mais toujours à l'état de carbonate.

# Extraction et préparation de la soude.

a) Certains lacs laissent déposer par évaporation, à l'époque des grandes chaleurs, des masses de sels dont la plus grande partie est du carbonate sodique. Dans plusieurs contrées, ce sel vient s'effleurir à la surface du sol en quantités telles qu'on peut le ramasser et le purifier pour les besoins de l'industrie.

b) Dans d'autres pays on l'extrait par l'incinération de certaines plantes cultivées ou spontanées sur les bords de la mer, particulièrement des espèces de Salsola et de Salicornia; les cendres qu'on obtient ainsi sont à demi-fondues et forment une masse grise, pierreuse, connue dans le commerce sous le nom de soude. La meilleur espèce, la Barille, contient 25 à 30 p. 0/0 de carbonate sodique. Les espèces de soude obtenues par la calcination des varechs et connues sous les noms de *kelp* et varechs sont beaucoup moins riches en soude, mais plus riches en iodure potassique.

c) Aujourd'hui, c'est du sel de cuisine qu'on extrait la plus grande partie de la soude. On transforme d'abord le chlorure sodique en sulfate sodique, à l'aide de l'acide sulfurique, dans des fourneaux spéciaux. La grande quantité de chloride hydrique, qu'on obtient comme produit secondaire de cette opération, est utilisée en presque totalité pour la fabrication de l'hypochlorite calcique, appelé vulgairement chlorure de chaux. Le sulfate sodique est ensuite fondu, dans des fourneaux à réverbères, avec du charbon et du carbonate calcique. La masse grise, pierreuse, ainsi obtenue par le refroidissement, est en réalité un mélange de carbonate sodique et d'une combinaison, insoluble dans l'eau, de sulfure calcique et de chaux; on lessive la masse avec de l'eau, et par évaporation on en sépare le carbonate sodique anhydre ou cristallisé.

Le sodium se comporte avec le soufre, etc., comme le potassium.

#### SELS DE SODIUM.

Ils ont beaucoup d'analogie avec les sels de potassium ; un grand nombre d'entre eux contiennent de l'eau de cristallisation et sont efflorescents. Ils ne présentent pas les réactions de la potasse. Ils donnent avec le fluorhydrate silicique un précipité transparent de fluosilicate sodique qui, vu au microscope, semble composé de cristaux, tandis que le précipité des sels de potassium est tout à fait amorphe. Les sels de sodium diffèrent tout à fait des précédents, en ce qu'ils donnent avec l'antimoniate potassique un précipité cristallin d'antimoniate sodique.

Chlorure sodique. — Sel gemme, sel de cuisine, sel marin, NaGl. Il cristallise en cubes; fréquemment en pyramides creuses agglomérées; il est clivable suivant les surfaces des cubes, transparent et d'une saveur franchement salée; il décrépite violemment par la chaleur, fond au rouge et se volatilise ensuite pour cristalliser de nouveau par le refroidissement. Il est à peine un peu plus soluble à chaud qu'à froid. Sa dissolution saturée renferme 27 p. 0/0 de sel. Au-dessous de 0°, il cristallise en tables hexaédriques qui retiennent 4 à 6 équivalents d'eau, qu'elles perdent au-dessus de 0°, en passant à l'état de sel anhydre cubique. Sur 100 p., il contient 60,68 p. de chlore et 39, 32 p. de sodium. Le chlorure sodique s'obtient par la combustion spontanée du sodium dans le chlore. On l'extrait en grand à cause de ses nombreux usages :

a) Des mines où il se trouve à l'état de sel gemme;

b) Par l'évaporation de ses dissolutions naturelles, telles que les sources salées;

c) Par la concentration des eaux de la mer sous l'influence de la chaleur solaire.

Le bromure, l'iodure et le fluorure sodiques cristallisent aussi en cubes et présentent avec le chlorure sodique la plus grande analogie.

Sulfate sodique. — Sel de Glauber,  $\dot{N}a\ddot{S} + 10$  aq. Grands cristaux transparents, efflorescents à l'air, d'une saveur fraîche, amère et salée :

100 parties d'eau	à 0	° en	d	liss	olv	en	t.	•	•	•	•	•	•	•	•	12 p.
	18	••	•	•	.•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	<b>48</b> p.
	33	° (n	1a	xin	nur	n	de	80	lut	oili	té)	•	•	•	•	322 p.

Les 10 éq. d'eau de cristallisation qu'il perd en s'effleurissant représentent 55,76 p. 0/0 de son poids. Chauffé, il fond facilement dans son eau de cristallisation. On le trouve dans beaucoup d'eaux minérales purgatives; on le prépare en grand avec le chlorure sodique, au moyen de l'acide sulfurique ; on l'obtient, comme produit secondaire, par l'évaporation des eaux-mères des salines, dans la fabrication du sel ammoniac et dans plusieurs autres opérations; il est employé dans la fabrication de la soude artificielle et du verre; c'est aussi un médicament précieux. Une dissolution saturée cristallisant à + 40°, laisse déposer des cristaux anhydres d'une forme différente. Si l'on porte à l'ébullition une dissolution saturée à + 33°, la plus grande partie du sel se sépare à l'état anhydre et pulvérulent. Il forme aussi un sel acide. Le sulfate sodique anhydre et le sulfate potassique fondus ensemble, à équivalents égaux, donnent par le refroidissement une masse vitreuse et amorphe. La dissolution bouillante et saturée laisse déposer des cristaux de sel double qui dégagent, au moment où ils se forment, une lumière extrêmement vive, laquelle ne reparaît pas lors d'une seconde cristallisation.

L'hyposulfate sodique, Na $\ddot{s}$  + 2 aq., cristallise en grands prismes inaltérables à l'air; on l'obtient par la décomposition d'une dissolution d'hyposulfate manganeux (p. 77), au moyen d'une solution de sulfure ou de carbonate sodique.

Hyposulfite sodique, Na $\ddot{s}$  + 5 aq. Il se présente sous forme de grands cristaux très-solubles. On se le procure en laissant s'oxyder à l'air une dissolution concentrée de sulfure sodique, ou en mêlant une solution de sulfite sodique neutre avec une dissolution chaude et saturée de soufre dans la soude caustique. On l'emploie en photographie.

Le nitrate sodique, Naï, cristallise en rhomboèdres; il se comporte à tous égards comme le salpêtre, et a reçu les mêmes applications que ce dernier. On l'emploie aussi pour préparer du salpêtre par double décom-

### SELS DE SODIUM.

position, en traitant sa dissolution par la potasse ou par le chlorure potassique. On le trouve natif au Pérou où il forme un banc inépuisable; on le connaît dans le commerce sous le nom de salpêtre du Chili.

Chlorate sodique, NaGl. Il forme des cristaux très-solubles et ne peut pas conséquemment être préparé comme le sel potassique correspondant.

L'hyperchlorate sodique NaGI, est déliquescent.

Hypochlorite sodique, NaGl. On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution de carbonate sodique. Le liquide contient en outre du chlorure sodique et du bicarbonate sodique. On l'emploie comme agent d'oxydation, comme désinfectant et comme décolorant.

c) PHOSPHATES SODIQUES. — Phosphate sodique ( $\dot{N}a^2\dot{H}\dot{P}$ ) + 24 aq. Il est contenu dans l'urine. On le prépare en saturant par le carbonate sodique l'acide phosphorique extrait des os; il se présente sous forme de grands cristaux transparents et très-efflorescents; il a une réaction alcaline. Il contient 64, 15 p. 0/0 ou 25 atomes d'eau; il en perd 24 lorsqu'on le chauffe à des températures inférieures à 100° et n'abandonne qu'au rouge le 25° qui appartient à la base. Il forme avec les sels argentiques neutres un précipité jaune, Åg<sup>3</sup> $\ddot{P}$ . Si on le fait cristalliser à + 31°, il ne s'unit qu'à 17 équiv. d'eau dont 16 disparaissent au-dessous de 100° et le 17° à la chaleur rouge seulement.

Si l'on décompose une dissolution de phosphate sodique ordinaire par la soude et qu'on fasse évaporer, on obtient un sel cristallisé en prismes déliés, qui a pour formule,  $\dot{N}a^{3}\ddot{P} + 24$  aq. et que l'action de l'acide carbonique suffit pour transformer en ( $\dot{N}a^{2}\dot{H}\ddot{P}$ ) + 24 aq.

Si l'on ajoute au c) phosphate sodique autant d'acide phosphorique qu'il en contient déjà, et que l'on concentre le mélange, on obtient des cristaux de ( $\dot{N}a\dot{H}^2\ddot{P}$ ) + 2 aq. Ge sel contient en tout 26 p. 0/0 d'eau, dont il perd moitié à une certaine température. Les deux autres atomes qui appartiennent à la base ne disparaissent qu'à la chaleur rouge intense.

Chauffé jusqu'à 200°, il perd 3 atomes d'eau et se transforme alors en  $(\dot{N}a\dot{H}) + \ddot{P}$ , très-soluble dans l'eau et incristallisable. Il donne les mêmes précipités que le b) phosphate sodique.

a) *Phosphate sodique*, Na<sup> $\mu$ </sup>. On l'obtient en chauffant au rouge sombre le précédent. C'est une masse saline insoluble dans l'eau. Si on le chauffe assez pour le fondre il devient soluble et même déliquescent.

b) Phosphate sodique (Pyrophosphate) Na<sup>2</sup> $\ddot{\mathbf{P}}$ . On le prépare en chauffant au rouge le c) phosphate sodique effleuri, qui, redissous et soumis à une nouvelle cristallisation se transforme, en perdant son atome d'eau basique, en un autre sel. Il renferme alors 40, 7 p. 0/0 ou 10 atomes d'eau de cristallisation et n'est pas efflorescent. Il produit dans les dissolutions des sels argentiques neutres, un précipité blanc de  $\dot{Ag}^{2}\ddot{\mathbf{P}}$ .

Arséniate sodique. L'acide arsénique forme avec la soude des sels cristallisables et d'une composition tout à fait analogue à celle des phosphates. Les sels correspondants de ces acides sont isomorphes.

L'antimoniate sodique, NaSb, est une poudre cristalline insoluble dans l'eau.

CARBONATES SODIQUES. — Le carbonate neutre  $\dot{N}\ddot{a}\ddot{C} + 10$  aq., est la soude cristallisée du commerce ; il se présente sous forme de grands cristaux, très-efflorescents, contenant 63 p. 0/0 d'eau de cristallisation dans laquelle il fond facilement lorsqu'on le chauffe ; il peut cristalliser encore avec différentes quantités d'eau, à des températures plus élevées ; il a une saveur et une réaction alcalines ; il est très-soluble dans l'eau. Il vient souvent s'effleurir à la surface des murs.

Le bicarbonate,  $\dot{N}a\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$ , se présente sous forme de petits prismes beaucoup moins solubles que ceux du carbonate neutre. On l'obtient de la même manière que le carbonate potassique correspondant et le mieux, par la saturation, au moyen de l'acide carbonique, d'un mélange intime de 1 p. de sel neutre cristallisé, et 3 parties de sel anhydre. Il se trouve dans les eaux minérales alcalines, spécialement, en quantité notable, dans celles de Carlsbad. Il est employé en médecine et pour la cuisson du pain.

153

Digitized by Google

### SELS DE SODIUM.

154

Le sesquicarbonate,  $2\dot{N}a\ddot{C}.\dot{H}\ddot{C} + 3$  aq., se trouve en Egypte et au Mexique dans les lacs qui renferment de la soude; il est connu dans le commerce sous les noms de *trona* et urao.

BORATES SODIQUES. — Biborate, NaB<sup>2</sup> + 10 aq. (Borax). Cristaux transparents, durs, peu solubles; il a une saveur et une réaction faiblement alcalines; il se boursoufie très-fortement par la chaleur en perdant son eau de cristallisation; il fond au rouge et se prend par le refroidissement en une masse amorphe, vitreuse et transparente. A 60° environ, il cristallise en octaèdres qui ne renferment que 5 équivalents d'eau. On l'emploie pour souder les métaux, dans la fabrication du verre et des cristaux; et comme fondant, dans la réduction des métaux. Il vient du Thibet sous le nom de *tinkal*, recouvert d'une substance huileuse. Une grande partie du borax est préparée avec l'acide borique naturel au moyen du carbonate sodique.

Sel neutre,  $\dot{N}a\ddot{B} + 8$  aq. On l'obtient en chauffant fortement un mélange intime de 1 éq. en poids de borax et de 1 éq. de carbonate sodique. Ce sel fond très-difficilement, il est très-soluble dans l'eau et cristallisable. Il enlève l'acide carbonique à l'air et se transforme en borax et en carbonate sodique.

SILICATES SODIQUES. — Silicate sodique. C'est un des éléments constitutifs de beaucoup de silicates minéraux.

Le silicate sodique soluble (verre soluble), n'est en réalité autre chose que Na.Si<sup>3</sup>, renfermant d'ordinaire un léger excès d'alcali. C'est un verre transparent, fusible, soluble dans l'eau. Sa dissolution mélangée à de la craie, sert à vernir le bois, la toile, etc., notamment pour préserver de l'action du feu. On l'emploie aussi pour durcir les pierres à bâtir tendres et poreuses. On l'obtient en dissolvant le silex (pierre à fusil), ou la terre à infusoires dans une lessive de soude chaude ; ou en soumettant à la fusion un mélange intime de 100 p. de sable pulvérisé, 60 p. de sulfate sodique anhydre et 20 p. de charbon en poudre.

Le verre est un mélange amorphe et fondu, consistant essentiellement en un silicate alcalin uni à un silicate de chaux et renfermant fréquemment un silicate plombique. La base alcaline est de la potasse ou de la SELS DE SODIUM.

soude, ou toutes deux ensemble. La composition quantitative des différentes sortes de verres varie beaucoup, comme le montrent les exemples suivants :

Eléments.	Verre blanc français.	Verre blanc de Bohême.	Verre de bouteilles.	Cristal.	Flint-glas.
Acide silicique Potasse Soude Chaux Magnésie Alumine O xyde ferrique O xyde manganique. O xyde plombique.	— ·	76 15 8 1 1 	60 3 	52 9 	45 11 

### COMPOSITION DES DIFFÉRENTES SORTES DE VERRE.

Les matières premières principales employées à la fabrication du verre sont : le sable ou le quartz, la potasse ou la soude (ou bien le sulfate sodique) et la chaux. Ces substances sont mélangées les unes aux autres dans des proportions fixes et déterminées par la pratique ; cette masse (fritte) bien desséchée, est portée dans des creusets déjà rouges aux fourneaux à fondre le verre, et là, elle est amenée à l'état de verre par une fusion qui ne peut s'effectuer que par une chaleur continue et très-forte. Fondu, le verre possède une consistance particulière, il est ductile et semi-fluide, ce qui permet de le souffler facilement. La plupart des objets en verre sont soufflés (verres creux, verres de table), d'autres sont coulés et reçoivent en partie leur forme à l'aide de presses. Tout le verre façonné doit être refroidi très-lentement, afin d'empêcher qu'il n'éclate par un changement de température. C'est dans ce but qu'on le porte, encore rouge, dans des fours à refroidir chauffés au rouge sombre avec lesquels on le laisse refroidir. Pour préparer les verres à base de plomb (flint-glas, cristal) on ajoute à la fritte une certaine quantité de minium (oxyde plombique rouge). Pour le verre de bouteilles on emploie les cendres de bois ou même des cendres lessivées.

Pour la confection du verre blanc, on ajoute la plupart du temps une petite quantité d'hyperoxyde manganique ou de salpêtre, dont l'effet est de décolorer le verre.

Le verre, suivant sa nature, présente des degrés différents de fusibilité; celui qui contient du plomb est le plus fusible. On obtient les diverses sortes de verre coloré par l'addition d'oxydes métalliques colorants ; par exemple, on produit le rouge, par le pourpre de Cassius, l'hypoxyde cuivreux; le bleu, par l'oxyde cobalteux; le vert, par l'oxyde cuivrique ; le blanc, par l'acide stannique, et ainsi de suite. Le verre laiteux s'obtient par l'addition d'os calcinés. La masse destinée à produire les pierres précieuses artificielles (*flux vitreux*) est un verre de plomb pur, trèsfusible et coloré par un oxyde métallique. L'émail est également un verre de plomb, rendu ordinairement opaque et blanc par l'acide stannique.

Le sulfarséniate sodique, Na<sup>3</sup>Ås + 15 aq. On le prépare en fondant ensemble 15 p. d'orpiment, 20 p. de carbonate sodique, 6 p. de soufre et 3 p. de charbon ; la masse est ensuite dissoute dans l'eau et chauffée avec 4 p. de soufre ; on filtre et on conserve la solution sous une couche d'alcool. Il s'y produit des cristaux d'un jaune pâle, trèsbrillants et inaltérables à l'air. Les acides précipitent de sa dissolution le sulfide arsénique jaune pâle, en même temps qu'il se dégage du sulfide bydrique.

Le sulfantimoniate sodique,  $na^{''}sb^{'''}$  + 18 aq., cristallise en grands tétraèdres d'un jaune pâle, très-solubles dans l'eau; fusibles au rouge; ils abandonnent alors leur eau sans se décomposer. Les acides précipitent de sa dissolution, avec dégagement de sulfide hydrique, du sulfide antimonique orange (sulphur auratum), qu'on prépare par ce procédé. Il est inaltérable à l'air. On obtient ce sel en fondant ensemble 8 p. de sulfate sodique anhydre, 4 p. de sulfide antimonieux brut et 1 p. de charbon pulvérisé; on dissout la masse dans une petite quantité d'eau, et l'on fait bouillir la solution avec 1 partie de soufre jusqu'à ce que ce dernier soit dissous. Le sel se sépare de la dissolution filtrée sous forme de cristaux. Ou bien on mélange une dissolution de 9 parties de carbonate sodique cristallisé dans 40 p. d'eau, avec une bouillie formée de



### LITHIUM.

2  $\frac{1}{2}$  p. chaux hydratée, 4  $\frac{1}{2}$  p. de sulfide antimonieux finement pulvérisé et 1  $\frac{1}{2}$  p. de soufre en fleurs ; on fait bouillir la masse pendant plusieurs heures, et on évapore la dissolution jusqu'à cristallisation.

### **3. LITHIUM.**

**Etat naturel.** — Très-rare jusqu'à présent ; à l'état de lithine dans quelques minéraux peu abondants ; on le trouve uni à l'acide silicique principalement dans la *pétalite*, dans le *spodumène*, et dans la *lépidolithe* ; combiné à l'acide phosphorique dans la *triphylline*.

**Propriétés.** — Il est blanc d'argent, étirable en fils; p. s. 0,59; nageant sur l'huile de Pétrole. Il fond à 180°; volatil; placé dans l'eau, il la décompose sans s'y enflammer. Il brùle avec une flamme blanche dans l'oxygène et dans le chlore ; il attaque énergiquement l'or, l'argent et le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond; on l'obtient par la décomposition du chlorure lithique en fusion au moyen d'un courant électrique.

Lithine, LiO. Découverte en 1817, par Arfwedson. On l'obtient à l'état anhydre en chauffant le lithium dans un courant d'oxygène sec ou par la calcination du nitrate lithique. Elle n'attaque pas le platine qui est percé instantanément par le peroxyde lithique.

LiO.HO, on l'extrait de la lépidolithe ou de la pétalite.

Le carbonate lithique exige 100 parties d'eau pour se dissoudre.

Le phosphate se précipite sous forme de poudre blanche insoluble. Le chlorure lithique cristallise en cubes très-fusibles et éminemment déliquescents. Les sels lithiques présentent les plus grandes analogies avec les sels de magnésie; on ne connaît qu'un seul moyen de séparer ces deux bases, c'est l'emploi des alcalis caustiques qui précipitent la magnésie sans précipiter la lithine. Les sels lithiques colorent la flamme de l'alcool en rouge carmin.

### AMMONIUM.

### 4. AMMONIUM.

L'ammonium n'est pas un corps simple, mais un composé de nitrogène et d'hydrogène; aussi ne le connaît-on pas encore à l'état libre; mais on est obligé d'en admettre l'existence dans ses combinaisons et de le regarder comme un corps métallique, parce qu'il a la propriété de former avec le mercure un amalgame solide, et d'entrer en combinaison avec la plupart des métalloïdes, en donnant naissance à des composés analogues à ceux des métaux alcalins. Cet amalgame s'obtient en faisant arriver le pôle négatif d'une pile électrique dans du mercure recouvert d'une couche d'ammoniaque liquide, et le pôle positif dans l'ammoniaque; on le prépare aussi en mettant de l'amalgame de sodium en contact avec une dissolution concentrée de sel ammoniac (chlorhydrate ammonique). Si l'on rompt le courant électrique, cet amalgame se décompose immédiatement en mercure, en ammoniaque et en hydrogène et cela, en proportion telle, qu'on peut considérer l'ammonium comme formé de 1 vol. de nitrogène et 4 vol. d'hydrogène - NH<sup>4</sup>. 1 vol. de nitrogène et 3 vol. d'hydrogène constituent au contraire le liquide qu'on appelle alcali volatil, l'ammoniaque  $= NH^3$ . Ce dernier corps ne doit ses propriétés basiques qu'à ce que, mis en contact avec l'eau, les hydracides et les oxacides hydratés, il se transforme en ammonium qui entre en combinaison avec l'oxygène de l'eau ou avec le radical de l'hydracide.

#### AMMONIAQUE.

**Propriétés.** — Gaz incolore, d'une odeur caractéristique très-forte ; sa densité déterminée par la balance est 0,597. Il est susceptible d'être transformé par un froid considérable ou, sous une pression de  $6\frac{1}{2}$  atmosphères à  $+10^{\circ}$ , en un liquide incolore, mobile et qui se prend en une masse cristalline à  $-80^{\circ}$ . Sa réaction et sa saveur sont fortement alcalines ; il produit au contact des acides d'épaisses fumées blanches. Si l'on fait passer ce gaz à travers un tube rempli de fils métalliques incandescents, ou si on le soumet à l'action réitérée d'étincelles électriques, il est décomposé, son volume est doublé et il est transformé

Digitized by Google

#### AMMONIUM.

en un mélange de 3 vol. d'hydrogène et de 1 de nitrogène. L'ammoniaque se compose donc de :

	Vol.	Dens.	Eq.		
Nitrogène	1 2	0,4856.	1	=	82,353.
Hydrogène	$1\frac{1}{2}$	0,1038.	3	==	17,647.
Condensés en f	l vol. am. gaz.	0,5894.	1 N	₽ª =_	212,50.

Il brûle difficilement dans l'air; mais, lorsqu'il est mélangé d'oxygène pur, une étincelle électrique suffit pour l'enflammer et il brûle en produisant de l'eau et du nitrogène.

L'éponge de platine chauffée dans ce mélange y produit de l'acide nitrique et de l'eau.

Certains oxydes métalliques chauffés faiblement dans le gaz ammoniac forment avec lui de l'eau et des nitrures métalliques.

Mélangé avec du chlore, le gaz ammoniac s'enflamme à la température ordinaire et produit du nitrogène et du sel ammoniac (chlorhydrate ammonique). Si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'ammoniaque liquide il la décompose avec violence en produisant, en même temps, du sel ammoniac et du nitrogène qui se dégage avec effervescence. Le chlore mis en présence d'un sel ammonique en dissolution produit du chloride nitreux.

L'iode arrosé d'ammoniaque liquide se transforme en un corps noir qui fait explosion sous l'influence du plus léger frottement et dont la formule est  $NI^3 + NH^3$  (Iodide nitreux).

Le chloride sulfureux forme avec l'ammoniaque un sulfide nitreux explosible, S<sup>2</sup>N.

Un courant de gaz ammoniac passant sur des charbons incandescents donne du cyanure ammonique NH<sup>4</sup>C<sup>2</sup>N.

Le borate sodique chauffé avec du sel ammoniac produit du chlorure sodique et du boride nitreux (p. 68).

**Préparation.** — On ne peut pas obtenir l'ammoniaque par la combinaison immédiate de ses éléments, mais les composés du nitrogène peuvent en produire dans une foule de circonstances. Par exemple, lorsqu'on place de l'éponge de platine chauffée dans un méfange d'oxyde nitrique et d'hydrogène ; lorsque l'acide cyanique ou le cyanure potassique se décomposent en présence de l'eau; lorsqu'un métal qui dé-

Digitized by Google

### AMMONIUM.

compose l'eau, le zinc, par exemple, se dissout dans l'acide sulfurique étendu et mélangé d'acide nitrique. Le plus ordinairement, elle se produit dans les décompositions de toute nature que subissent les corps organiques nitrogénés et notamment dans la putréfaction de toutes les substances animales; ce qui fait que l'humus et la terre arable renferment toujours de l'ammoniaque. Chez tous ces corps, le nitrogène se transforme entièrement en ammoniaque, lorsqu'on les chauffe avec de la potasse jusqu'à leur point de décomposition. Le procédé le plus ordinaire, celui qu'on emploie dans les arts, consiste dans la distillation sèche de ces matières (voyez *Sel ammoniac*). L'ammoniaque pure s'obtient en chauffant dans un appareil à dégagement un mélange de 1 p. de sel ammoniac et 2 p. de chaux caustique ou du carbonate ammonique avec un lait de chaux (1); ce gaz doit être recueilli sur le mercure.

Oxyde ammonique hydraté, NH'HO. L'ammoniaque gazeuse est absorbée très-promptement par l'eau et avec un fort dégagement de chaleur. 1 vol. d'eau peut, à une basse température, dissoudre plus de 600 vol. de gaz ammoniac, en augmentant considérablement de volume et en acquérant une densité égale à 0,875. On doit considérer ce liquide comme une dissolution d'oxyde ammonique hydraté. Il possède l'odeur forte et spéciale du gaz ; sa réaction est franchement alcaline ; sa saveur extrêmement caustique ; il produit des ampoules sur la peau. Exposée à l'air ou chauffée, cette dissolution perd son ammoniaque, c'est sous cette forme qu'on emploie généralement l'ammoniaque qu'on désigne sous les noms d'ammoniaque liquide ou caustique (Esprit de sel ammoniac).

Sulfure ammonique, NH<sup>4</sup>. On l'obtient par l'union, à une basse température, de l'ammoniaque gazeuse avec la moitié de son volume de sulfide hydrique. Cristaux prismatiques, incolores, éminemment volatils, d'une odeur forte et désagréable. On l'obtient en dissolution par le même procédé que le monosulfure potassique. Le sulfure ammonique est une sulfobase.



<sup>(1)</sup> Il vaut mieux réduire d'abord cette chaux caustique en hydrate pulvérulent.

Amide, NH<sup>2</sup>. Dans certaines circonstances, un équivalent d'hydrogène peut se séparer de l'ammoniaque; la combinaison qui en résulte se nomme *amide*. L'amide, il est vrai, pas plus que l'ammonium, n'a pu jusqu'ici être isolé, mais on doit cependant en admettre l'existence dans beaucoup de composés (Voyez Oxalate ammonique),

### SELS D'AMMONIUM.

Pour que l'ammoniaque se combine avec un oxacide pour former un sel, il faut que cet acide renferme de l'eau basique dont les éléments forment avec l'ammoniaque de l'oxyde ammonique. 1 éq. d'ammoniaque s'unit, pour produire un sel neutre, à 1 éq. d'acide hydraté ; il existe donc entre l'oxygène de l'eau d'hydratation de l'acide et celui de l'acide, le même rapport qu'entre l'oxygène de l'acide et celui de chaque base qui neutralise cet acide ; tandis que l'hydrogène de cette eau est exactement dans la proportion convenable pour former de l'ammonium avec celui de l'ammoniaque. Si l'oxyde ammonique est séparé de l'acide par une base plus énergique, il se transforme en ammoniaque et en eau, car il ne saurait exister à l'état d'isolement.

Les hydracides s'unissent toujours à l'ammoniaque dans une proportion telle que l'hydrogène de l'acide forme de l'ammonium avec l'ammoniaque. Les sels qui en résultent sont donc des sels haloïdes d'ammonium. Par exemple, lorsqu'on met en contact du chloride hydrique gazeux avec du gaz ammoniac ils se combinent, à volumes égaux, et forment un sel neutre solide, le sel ammoniac ou chlorure ammonique.

La plupart des sels ammoniques ont une saveur salée et piquante. Chauffés, ils sont volatils sans décomposition (*sel ammoniac*) ou avec décomposition (*phosphate ammonique*); mis en contact avec les alcalis et les terres alcalines, ils dégagent aussitôt de l'ammoniaque, reconnaissable à son odeur et à sa propriété de produire des fumées blanches épaisses avec un acide volatil qu'on en approche. En dissolution, ils donnent avec le chlorure platinique la même réaction que les sels potassiques. Ils sont isomorphes avec les sels correspondants du potassium.

Chlorure ammonique (chlorhydrate ammonique, sel ammoniac), NH4.Cl. C'est le plus important des sels ammoniques; on l'obtient par

11

l'union directe des deux gaz ou par la saturation de l'ammoniaque liquide par le chloride hydrique. Dans les fabriques, on le prépare en soumettant des matières animales (corne, sabots, cuir, os) à la distillation sèche, au moyen de laquelle on obtient, entre autres produits, du carbonate ammonique que l'on sature par le chloride hydrique ou que l'on transforme en sulfate ammonique en faisant passer sa dissolution à travers des couches de gypse; ce sulfate cristallisé est alors décomposé par le chlorure sodique qui le transforme en sel ammoniac. Dans le commerce on trouve le sel ammoniac soit en poudre cristalline, soit sous forme de gâteaux ronds, transparents, durs, d'une texture cristalline et fibreuse, obtenus par sublimation. Sa saveur est fortement salée, il est très-soluble dans l'eau, où il cristallise en octaèdres et en cubes. Par l'action de la chaleur, il se volatilise sans fondre et sans se décomposer.

Cyanure ammonique, NH<sup>4</sup>Gy. Cubes incolores, éminemment volatils, d'une odeur qui rappelle celle de l'acide prussique. Il se transforme très-rapidement en une substance d'un brun noir; on l'obtient en chauffant un mélange de cyanure potassique et de sel ammoniac; on le prépare, en dissolution, en saturant le cyanide hydrique par l'ammoniaque ou bien en distillant 3 p. de sel ammoniac avec 2 p. de cyanoferrite potassique et 10 p. d'eau.

Sulfate ammonique, NH<sup>4</sup>.S. Cristaux incolores, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau. Chauffé, il est transformé en grande partie en sulfite ammonique qui se sublime.

Nitrate ammonique, NH<sup>4</sup>N. Cristaux prismatiques, très-déliquescents ; il fond à une chaleur modérée et se décompose en eau et en oxyde nitreux (Cf. p. 84).

Nitrite ammonique, NH<sup>4</sup>N. Rien que par la chaleur, sa dissolution est décomposée complétement en eau et en nitrogène.

Phosphate ammonique, H2NH + P. Il se présente sous forme de grands cristaux transparents; on l'obtient en saturant l'acide phosphorique extrait des os, par un excès d'ammoniaque et en évaporant; chauffé, il se décompose en ammoniaque et en acide phosphorique. Le



sel cristallisé qu'on retire de sa dissolution acide a pour formule  $\dot{\mathbf{H}}_{2}^{2}\dot{\mathbf{NH}}^{4} + \ddot{\mathbf{P}}$ .

Phosphate sodico-ammonique (sel de phosphore),  $\dot{NaHNH}$ . $\ddot{P}$  + 8 aq. On retire des cristaux de ce sel de l'urine corrompue et soumise à l'évaporation, ou d'un mélange de 6 p. de phosphate sodique, 1 p. de sel ammoniac et 2 p. d'eau chaude. Chauffé, il perd son eau et son ammoniaque et se transforme en  $Na\ddot{P}$ , très-fusible ; c'est en raison de cette propriété qu'on l'emploie pour les essais au chalumeau.

Les arséniates ammoniques correspondent aux deux phosphates, ils sont très-solubles et cristallisent facilement.

Le silicate ammonique n'existe pas.

Carbonate ammonique,  $2NH^4 + 3\ddot{C}$ ; c'est le sel qui se produit dans la distillation sèche des tissus animaux ou dans la sublimation d'un mélange de 1 p. de sel ammoniac et 2 p. de craie; masse blanche, très-volatile, d'une odeur ammoniacale; il est très-soluble dans l'eau et cristallisable. Exposé à l'air ou placé dans des flacons mal bouchés, il se transforme en *bicarbonate*, NH<sup>4</sup>  $\ddot{C} + H\ddot{C}$ , qui donne de grands cristaux.

OXALATES AMMONIQUES. — Oxalate ammonique,  $\dot{H}$   $\ddot{G}$  + aq. Cristaux incolores, transparents, peu solubles. Il a la même composition qu'une combinaison de cyanogène avec 5 équiv. d'eau.

Le bioxalate,  $\dot{HG}$ , $\dot{NH}$ ' $\ddot{G}$  + 2 aq., est beaucoup moins soluble que le sel neutre.

Si l'on chauffe de l'oxalate ammonique anhydre, il se décompose en eau et en oxamide. La décomposition partielle de ce dernier corps produit simultanément du carbonate ammonique, de l'oxyde carbonique et du cyanogène.

L'oxamide,  $C^2 \mathbb{NH}^2 O^2$ , est un corps blanc, pulvérulent, inodore, presque insoluble dans l'eau. On le considère comme une combinaison d'amide avec un corps polymère de l'oxyde carbonique =  $\mathbb{NH}^2 + C^2 O^2$ .

Si l'on ajoute à sa composition 2 équivalents d'eau, on obtient l'oxalate ammonique. Chauffé à 200° sous une forte pression, avec de l'eau, il se transforme en oxalate ammonique; il subit cette même métamorphose lorsqu'on le chauffe avec une dissolution concentrée de potasse, ou avec de l'acide sulfurique concentré; seulement, dans ce dernier cas, l'acide oxalique formé se décompose en acide et en oxyde carboniques.

Si l'on chauffe jusqu'à 220° du bioxalate ammonique, le sel neutre qu'il renferme se transforme également en oxamide qui entre en combinaison avec l'acide oxalique au moment où il se produit et forme avec lui un acide nitrogéné, l'acide oxamique,  $HO + C^4NH^2O^5$  (V. 2° partie, Acide oxamique).

Cyanate ammonique,  $\dot{NH}^{\dagger}\dot{G}y$ . De la combinaison immédiate de l'acide cyanique hydraté avec l'ammoniaque, résulte le cyanate ammonique. C'est un sel blanc, cristallin, qui se comporte en général avec les acides et les alcalis comme les autres cyanates ; on l'obtient également en décomposant le cyanate argentique par le sel ammoniac.

Lorsqu'on chauffe le cyanate ammonique, que l'on fait bouillir sa dissolution aqueuse ou qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, il se transforme par suite d'un autre arrangement de ses éléments et sans changer de poids, en un corps tout différent, l'*urée*,  $C^2N^2H^4O^2$ qui n'est pas un sel, mais qui appartient à la classe des bases organiques.

L'urée se trouve toute formée dans l'urine de l'homme et des animaux et constitue un de ses éléments essentiels. Pour son extraction et ses autres propriétés voyez la *Chimie organique*. Artificiellement le moyen le plus simple de la préparer consiste à mélanger des dissolutions de cyanate potassique (p. 147) et de sulfate ammonique, à évaporer à siccité, et à séparer l'urée du sulfate potassique par la dissolution dans l'alcool. L'urée cristallise en grands prismes incolores, très-solubles. A la température ordinaire, elle n'est décomposée ni par les acides étendus, ni par les alcalis.

Chauffée avec de l'eau jusqu'à 200°, elle se transforme en carbonate ammonique. Elle subit cette transformation, à la température ordinaire,



dans l'urine en putréfaction, ce qui fait qu'on peut utiliser ce liquide pour obtenir le sel ammoniac.

Lorsqu'on chauffe l'urée au delà de + 120°, son point de fusion, ses éléments se combinent entre eux d'une autre manière, pour former notamment de l'ammoniaque et de l'acide cyanurique (p. 105). Elle entre alors en ébullition, dégage de l'ammoniaque et se trouve enfin transformée en acide cyanurique solide. 3 éq. d'urée donnent 3 éq. d'ammoniaque et 1 éq. d'acide cyanurique.

Sulfhydrate ammonique, NH'H. Cristaux incolores, très-volatils et se colorant promptement en jaune au contact de l'air. Il résulte de la combinaison des deux gaz à volumes égaux. On l'obtient en dissolution, en saturant de l'ammoniaque liquide par le sulfide hydrique; liquide incolore, d'une odeur qui rappelle, à la fois, celle du sulfide hydrique et celle de l'ammoniaque. Ce corps est indispensable en chimie analytique pour reconnaître et séparer les métaux.

Sulfocyanure ammonique,  $NH^4 + C^2NS^2$ . Sel incolore, déliquescent. On l'obtient en faisant digérer du soufre dans du cyanure ammonique liquide. Chauffé, il se décompose en ammoniaque, sulfide carbonique, sulfure ammonique et mélam.

Le Mélam, C<sup>12</sup>N<sup>1</sup>H<sup>9</sup>. On l'obtient, de préférence, en chauffant une p. de sulfocyanure potassique avec 2 p. de sel ammoniac, jusqu'au point de fusion du premier de ces corps et en lessivant le résidu avec de l'eau, pour enlever le chlorure potassique. Corps incolore, incristallisable, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique chaud et concentré. Si l'on fait bouillir cette dissolution étendue d'eau, le mélam se transforme en ammoniaque et en acide cyanurique. Si on le chauffe seul, il se transforme en ammoniaque et en mellon.

Le Mellon, C<sup>\*</sup>N<sup>\*</sup>, est une poudre jaune-citron, insoluble dans l'eau. Il se décompose au rouge en cyanogène et en nitrogène; à chaud, il s'unit directement avec le potassium comme le cyanogène. Le melloniure potassique laisse déposer de sa dissolution aqueuse des prismes déliés incolores. Les acides séparent de ce corps le melloniure hydrique, C<sup>\*</sup>N<sup>\*</sup> + H, sous forme d'une masse blanche gélatineuse et très-peu

166

soluble ; il forme avec les oxydes métalliques de l'eau et des melloniures correspondants.

Mélamine, C<sup>6</sup>N<sup>6</sup>H<sup>6</sup>. On l'obtient en dissolvant le mélam dans une solution bouillante de potasse. La mélamine se sépare de la dissolution concentrée par l'évaporation, sous forme de cristaux assez grands, incolores et transparents. Chauffée, elle fond et se sublime en grande partie sans se décomposer. C'est, comme l'ammoniaque, une base salifiable qui s'unit aux acides.

Ammeline, C<sup>6</sup>N<sup>5</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup>. On l'obtient par l'ébullition prolongée de la mélamine avec les acides ou les alcalis. On l'extrait des eaux-mères obtenues dans la préparation de la mélamine, en les neutralisant par l'acide acétique. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, constituée par de petites aiguilles cristallines. C'est une base salifiable faible qui forme avec l'acide nitrique, par exemple, un sel cristallisable; chauffée, elle laisse pour résidu du mellon pur.

Ammelide, C<sup>6</sup>N<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup>. On la prépare en dissolvant le mélam, la mélamine ou l'amméline dans les acides concentrés. L'alcool la précipite de ces dissolutions. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Portée à l'ébullition avec les acides étendus, elle se décompose complétement en ammoniaque et en acide cyanurique.

De plus, l'ammoniaque se combine avec un très-grand nombre de sels haloïdes et de sels amphides, non pas comme oxyde ammonique, ni comme ammonium, mais à la manière de l'eau. Par exemple, elle est absorbée en grande quantité et en proportion déterminée par le chlorure argentique sec, le chlorure calcique, le nitrate argentique, le sulfate cuivrique, etc. Elle s'unit au chloride et au fluoride siliciques, etc. Elle se combine, en outre, avec les acides anhydres pour former des corps qui ne sont pas des sels, mais qui semblent être plutôt des composés d'amide. C'est ainsi qu'elle forme avec l'acide sulfurique anhydre, p. ex., une masse blanche, amorphe, dont la dissolution ne présente pas immédiatement les caractères de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, mais qui se BARYUM.

transforme peu à peu, surtout par l'action de la chaleur, en sulfate ammonique; elle a pour formule  $SO^3 + NH^3$ . Elle pourrait être aussi représentée par  $SO^2NH^2 + HO$ .

Relativement aux relations les plus remarquables de l'ammoniaque avec les composés organiques (Voyez la *Chimie organique*).

### 5. BARYUM.

**Etat naturel.** — Principalement à l'état de sulfate et de carbonate barytiques.

**Propriétés.** — Métal jaune pâle, s'oxydant très-rapidement dans l'air et dans l'eau; on ne peut l'obtenir que pulvérulent et non compacte, et seulement par la décomposition du chlorure barytique en fusion au moyen d'un courant électrique.

Baryte (Oxyde barytique), Ba. Substance terreuse, d'un blanc grisâtre, d'une saveur caustique et alcaline et douée d'une réaction alcaline. Infusible au feu ordinaire; p. s. 4,0.

La baryte s'extrait ordinairement du sulfate barytique (spath pesant), qu'on transforme préalablement en sulfure en le chauffant au rouge avec du charbon. On mélange exactement 8 p. de spath pesant, finement pulvérisé, 1 p. de charbon en poudre, et 2 p. de résine ou de farine, et on chauffe très-fortement le tout au rouge blanc pendant une heure dans un creuset fermé. On fait bouillir dans l'eau la masse calcinée, le sulfure barytique transformé en BaO.HO et en BaS.HS, se dissout; la dissolution est saturée par l'acide nitrique, filtrée, concentrée, et le nitrate barytique obtenu est fondu, puis fortement calciné dans un creuset de porcelaine ; le résidu est de la baryte pure.

Hydrate barytique, BaH. La baryte pure, arrosée avec de l'eau, s'y unit en dégageant une forte chaleur, et se délite en un hydrate blanc, pulvérulent. Cet hydrate fond au rouge sans abandonner son eau. Il est très-soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en retenant 45,7 p. 0/0 ou 8 atomes d'eau. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à chauffer au rouge blanc un mélange de 100 p. de carbonate barytique, 10 p. de suie et un peu d'empois d'amidon pétris

### SELS DE BARYUM.

ensemble puis desséchés, et à faire ensuite bouillir la masse dans l'eau. Cet hydrate se dissout dans 20 p. d'eau froide; cette dissolution (*Eau de Baryte*) possède une saveur et une réaction alcalines; elle se recouvre à l'air d'une pellicule blanche, produite par l'acide carbonique qu'elle attire, comme la baryte pure et l'hydrate solide, et n'est plus que de l'eau pure quand toute la baryte s'est précipitée à l'état de carbonate.

Hyperoxyde barytique, Ba. On l'obtient en chauffant à une chaleur modérée de la baryte pure dans l'oxygène. Masse grise, terreuse, qui se délite avec l'eau en hydrate blanc, pulvérulent, et formant avec les acides étendus des sels barytiques, sans dégager d'oxygène, le second atome de ce gaz qu'il renferme se transformant avec l'eau en hyperoxyde hydrique (Cf. p. 39). C'est la seule voie par laquelle on puisse obtenir ce dernier corps, qu'on prépare très-simplement en décomposant l'hydrate d'hyperoxyde barytique par le fluorhydrate silicique; le fluosilicate barytique qui en résulte étant insoluble se précipite.

Phosphure barytique. Il se produit avec dégagement de lumière et de chaleur, lorsqu'on chauffe de la baryte dans de la vapeur de phosphore. Masse noire, fondue, semi-métallique; c'est un mélange de phosphure et de phosphate barytiques. Il dégage dans l'eau du phosphure hydrique.

SELS DE BARYUM.

Les sels solubles de baryum ont pour caractère de donner avec l'acide sulfurique, ou les sulfates solubles, un précipité blanc tout à fait insoluble dans les acides.

Chlorure barytique, BaGl. Si l'on porte de la baryte chauffée, dans du chloride hydrique gazeux, elle devient incandescente et se transforme en chlorure barytique et en eau. La baryte, chauffée dans le chlore, passe à l'état de chlorure barytique en dégageant  $\frac{1}{2}$  vol, d'oxygène. Le chlorure barytique est une masse blanche, soluble dans l'eau, fusible à une chaleur très-élevée; dissous, il cristallise en tables transparentes contenant 2 atomes d'eau. Sa saveur est caustique et désagréable. Il est

### SELS DE BARYUM.

insoluble dans le chloride hydrique; on l'obtient à bas prix sous cette forme, en saturant le sulfure barytique par le chloride hydrique.

Fluosilicate barytique,  $3BaF + 2SiF^3$ . Il se dépose sous forme de précipité cristallin, lorsqu'on mélange une solution barytique avec du fluorhydrate silicique.

Le sulfate barytique, BaS, se présente sous forme de minéral cristallisé, connu en minéralogie sous le nom de spath pesant. Les cristaux sont en général grands, incolores et transparents; p. s. 4,5. Le sel artificiel est une poudre blanche complétement insoluble, même dans les acides. On l'obtient en précipitant le chlorure barytique par l'acide sulfurique (blanc fixe). En raison de l'insolubilité absolue de ce sel ou de la précipitation complète de la baryte par l'acide sulfurique, on se sert, dans les analyses, d'un sel barytique pour reconnaître les moindres traces d'acide sulfurique et doser cet acide. Le blanc de plomb est fréquemment falsifié par le spath pesant moulu.

Le sulfite barytique, BaS, est une poudre blanche, insoluble.

L'hyposulfate barytique,  $BaS^2O^5 + 2$  aq., forme de grands cristaux transparents et très-solubles. On l'obtient en précipitant l'hyposulfate manganeux (p. 77), par une dissolution de sulfure barytique.

L'hyposulfite barytique, Ba  $S^2O^2$  + aq., est une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau. Il cristallise souvent en longs prismes dans une dissolution de sulfure barytique contenue dans des flacons mal bouchés.

Le séléniate barytique, Ba Se, se comporte exactement comme le sulfate. Il est réductible au rouge par l'hydrogène en séléniure barytique soluble dans les acides; c'est un caractère qui permet de distinguer l'un de l'autre le séléniate et le sulfate barytiques, car ce dernier n'est pas réductible de la même manière.

Phosphate barytique,  $\dot{Ba}^2 \dot{H} + \ddot{P}$ . On l'obtient sous forme de poudre cristalline en précipitant un sel barytique par le phosphate sodique.

### STRONTIUM.

Hypophosphite barytique,  $\dot{B}a\dot{P} + 3$  aq. On le prépare en faisant bouillir de l'hydrate barytique avec du phosphore; il forme de grands prismes brillants, d'un aspect nacré; il perd 1 atome d'eau à + 100°. Si on chauffe davantage le sel effleuri, il se transforme avec les éléments de l'eau qu'il renferme en phosphure hydrique et en phosphate barytique.

Le nitrate barytique, Ban, est un sel soluble dans l'eau, et qui cristallise en octaèdres anhydres. Il est insoluble dans l'acide nitrique.

Le chlorate barytique,  $\dot{B}a\ddot{C}l$  + aq., est cristallisable et aussi soluble dans l'eau que le chlorure barytique. Il colore la flamme en vert.

Le carbonate barytique, BaC, se trouve cristallisé dans le règne minéral à l'état de Witherite. Le carbonate artificiel est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, que l'on obtient par la précipitation, par exemple, du sulfure barytique au moyen du carbonate sodique. Il se dissout facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique.

La baryte a été découverte par Scheele en 1774.

### 6. STRONTIUM.

Etat naturel. — Plus rare que le baryum, on le trouve, comme lui, à l'état de sulfate et de carbonate strontiques.

**Propriétés.** — Métal jaune pâle, très-oxydable; p. s. 2,5. On ne peut le préparer qu'en décomposant le chlorure strontique en fusion par la pile. En combinaison, il a autant d'analogies avec le baryum, qu'en a le sodium avec le potassium. Il est isomorphe avec le baryum.

La strontiane (Oxyde strontique). Sr, ressemble beaucoup sous tous les rapports à la baryte; on l'extrait par le même procédé du sulfate strontique.

L'hydrate strontique cristallisé a pour formule Srii + 8 aq. Il existe également un hyperoxyde strontique.

### CALCIUM.

Les sels strontiques solubles sont, comme les sels barytiques, précipités par l'acide sulfurique. Ils s'en distinguent, entre autres, en ce que leurs dissolutions ne sont pas précipitées par le fluorhydrate silicique, et par ce qu'elles communiquent à la flamme une belle couleur rouge pourpre. C'est sur cette dernière propriété que repose l'emploi du nitrate strontique pour les feux d'artifices (1).

Le Chlorure strontique, SrGl + 6 aq., forme des prismes très-solubles dans l'eau, déliquescents et solubles aussi dans l'alcool, qui ne dissout pas le chlorure barytique.

Le Fluosilicate strontique,  $3SrF + 2SiF^3$ , forme des cristaux trèssolubles.

Le sulfate strontique, SrS, se trouve en Sicile principalement, sous forme de beaux cristaux. Obtenu par précipitation, c'est une poudre blanche.

Le Nitrate strontique, SrN, cristallise d'une dissolution chaude sous forme d'octaèdres anhydres. Obtenu à une température plus basse, il affecte une autre forme et renferme 4 éq. d'eau.

Le carbonate strontique, SrC, naturel, se présente sous forme de cristaux transparents ou des masses cristallines fibreuses ; le sel obtenu par précipitation est une poudre blanche.

La strontiane a été séparée de la baryte par Crawford en 1790 seulement.

### 7. CALCIUM.

Etat naturel. — C'est le plus répandu des métaux alcalins; il se trouve à l'état de chaux dans les trois règnes de la nature. Notamment

(1) La masse qu'on emploie pour les feux rouges se compose de 40 parties de nitrate strontique anhydre, 13 parties de soufre lavé, 5 parties de chlorate potassique et 4 parties de sulfide antimonieux; chaque substance doit être pulvérisée à part.

### CALCIUM.

à l'état de carbonate et de sulfate, il constitue des montagnes et des terrains entiers ; sous celui de phosphate il forme les os, et à l'état de carbonate, les coquilles des mollusques.

**Propriétés.** — Le calcium, qui jusqu'ici n'a pu être réduit que par un courant électrique, est un métal jaune pâle, très-brillant, très-ductile ; p. s. 1,58. Il reste assez longtemps exposé à l'action de l'air sec sans s'altérer, mais il s'oxyde rapidement dans l'air humide. Au contact de l'eau, il se transforme en hydrate calcique en dégageant une vive chaleur. Il fond au rouge et brûle avec flamme. Il ue se ternit pas dans l'acide nitrique concentré.

Chaux (Oxyde calcique), Ča. La chaux pure est une substance blanche, terreuse, infusible au feu de forge; d'une saveur et d'une réaction alcalines; p. s. 2,3. On l'obtient en chauffant très-fortement le carbonate calcique pur (marbre ou spath calcaire), qui, sous l'influence de la chaleur, perd son acide carbonique. Cette opération, exécutée en grand avec la pierre à chaux ordinaire et dans les fours à chaux, se nomme calcination. La chaux calcinée par ce moyen est complétement exempte d'acide carbonique, seulement plus ou moins entachée d'impuretés par la présence de métaux étrangers. Elle se délite peu à peu, à l'air, en absorbant l'eau et l'acide carbonique. La chaux pure renferme 28,5 p. 0/0 d'oxygène.

Hydrate calcique, ČaH. La chaux calcinée, arrosée avec de l'eau, s'échauffe beaucoup, se boursoufie et se délite en une poudre blanche, hydrate calcique (chaux éteinte), qui retient 24 p. 0/0 ou un atome d'eau qu'elle peut perdre au rouge naissant. La préparation de cet hydrate s'appelle, usuellement, extinction de la chaux. La chaux qui renferme trop de matières étrangères, notamment de la silice et de l'alumine, ne s'éteint pas, surtout si elle a été trop cuite ; elle ne forme pas d'hydrate; on la nomme chaux morte; la cause en est dans la combinaison chimique qui s'est opérée pendant la cuisson entre l'acide silicique, l'alumine et la chaux. Si, en éteignant la chaux, on verse plus d'eau qu'il n'en faut pour la production de l'hydrate, il se forme une bouillie blanche ; et, si l'on en ajoute plus encore, on obtient ce que l'on nomme lait de chaux. Si on laisse le liquide s'éclaircir, il se

### CALCIUM.

dépose de l'hydrate calcique au-dessus duquel se trouve *l'eau de chaux*, qui n'est autre chose qu'une dissolution de chaux dans l'eau. Elle possède une saveur et une réaction alcalines; elle se recouvre à l'air d'une pellicule de carbonate calcique et ne tarde pas à perdre, par cela même, toute la chaux qu'elle renferme; 1 partie de chaux exige environ 800 p. d'eau pour se dissoudre.

On calcine et on éteint la chaux, parce qu'à l'état d'hydrate elle a la la propriété de s'unir à la silice pour former une masse qui se durcit peu à peu, *le mortier*, dont la propriété cohésive tient en partie à la production de silicate calcique et en partie à celle de carbonate basique du même oxyde. Le mortier ordinaire ne se durcit que dans l'air et pas sous l'eau. Pour les constructions sous l'eau, on emploie le mortier *hydraulique* (ciment) que l'on obtient, soit en calcinant un mélange de chaux et de matières contenant de la silice et de l'alumine, soit par la calcination incomplète de la pierre à chaux appelée *chaux maigre* (chaux renfermant de la silice et de l'alumine). Le mortier hydraulique ne se durcit pas seulement très-rapidement à l'air, mais aussi sous l'eau, où il se transforme peu à peu en une masse pierreuse, due à ce que le silicate et l'aluminate calciques formés pendant la calcination se combinent sous l'influence de l'eau.

# Le sulfure calcique, Ca, s'obtient :

a) Par la calcination du sulfate calcique (gypse) avec du charbon.

b) En faisant passer du sulfide hydrique sur de la chaux caustique portée au rouge;

c) En calcinant un mélange de chaux et de soufre.

Substance d'un blanc jaunâtre, terreuse, infusible, d'une saveur hépatique; se décomposant sous l'influence de l'eau en sulfhydrate et en hydrate calciques. Après avoir été exposé aux rayons solaires, il brille dans l'obscurité. Si l'on fait bouillir de l'hydrate calcique avec de l'eau et un excès de soufre, on obtient une dissolution jaune qui renferme de l'hyposulfite calcique et du *pentasulfure calcique* très-soluble, CaS<sup>5</sup>.

Phosphure calcique. De la chaux caustique pure, chauffée au rouge dans de la vapeur de phosphore, se transforme en une substance rouge qui décompose l'eau et produit au contact de ce liquide un vif déga-

# SELS DE CALCIUM.

gement de phosphure hydrique. C'est un mélange de 2Ča<sup>2</sup>P. et 5Ca<sup>2</sup>P.

### SELS DE CALCIUM.

Les sels solubles de calcium sont surtout caractérisés par la propriété que possèdent leurs dissolutions, même très-étendues, de donner avec l'acide oxalique un précipité blanc soluble dans l'acide nitrique et insoluble dans l'acide acétique. L'acide sulfurique donne, dans leurs solutions concentrées seulement, un précipité cristallin.

Chlorure calcique, CaGl. On le prépare comme le chlorure barytique; on l'obtient aussi en dissolvant le marbre dans le chloride hydrique, évaporant et fondant le résidu; ou, comme produit secondaire, dans la préparation de l'ammoniaque par le chlorure ammonique et la chaux. C'est une substance cristalline, transparente, fusible à la chaleur rouge, d'une saveur salée et amère; il absorbe très-promptement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence, c'est pour cela qu'on l'emploie pour la dessiccation des gaz et pour priver d'eau certains liquides. Il se dissout dans l'eau en l'échauffant, et cristallise dans ses dissolutions concentrées en colonnes transparentes, qui contiennent 49 p. 0/0 ou 6 atomes d'eau de cristallisation, et se dissolvent dans l'eau en produisant un grand abaissement de température. Mélangés avec de la neige, ils peuvent produire un froid de  $-48^\circ$ .

Fluorure calcique, CaF (spathfluor). Le fluorure naturel se présente sous forme de cubes et d'octaèdres, les uns incolores, les autres vivement et très-diversement colorés; chauffé, il devient lumineux dans l'obscurité. Le fluorure artificiel est une poudre blanche insoluble. Le spathfluor est la matière qui sert à préparer tous les composés du fluor. En raison de sa fusibilité, on l'emploie souvent comme fondant pour la désagrégation des minerais.

Sulfate calcique (gypse),  $\dot{CaS} + 2$  aq. La pierre à plâtre, en masses compactes et impures, constitue des montagnes entières; pur, cristallin et grenu, c'est l'albâtre; cristallisé, c'est le spath calcaire. Le sulfate anhydre naturel s'appelle anhydrite. Le gypse cristallisé est incolore,

transparent, tendre, un peu flexible et renferme, comme la pierre à plâtre et l'albâtre, 20,89 p. 0/0 d'eau de cristallisation qu'il abandonne déjà au-dessous de 200°. La calcination du gypse a pour but de lui faire perdre cette eau. Le gypse calciné mélangé avec l'eau possède la propriété de se durcir, en reprenant son eau de cristallisation ; c'est làdessus qu'est fondé l'emploi du sulfate calcique pour la fabrication des bustes, des statues, etc., à l'aide de plâtre gâché avec de l'eau; et celui du plâtre gâché avec une solution de gélatine, pour la confection du marbre de gypse ou stuc. Le gypse trop fortement calciné ne se durcit pas avec l'eau, parce qu'il ne peut plus s'y combiner chimiquement. Soumis à une forte chaleur rouge, il fond en une masse blanche, cristalline. Le gypse est soluble dans environ 400 p. d'eau, dans laquelle il cristallise en petites aiguilles. On le trouve également en dissolution dans beaucoup d'eaux de sources. Il est un peu moins soluble dans l'eau bouillante. Précipité par l'acide sulfurique de la dissolution d'un autre sel calcique, il se présente à l'état de poudre blanche, volumineuse, formée d'aiguilles cristallines très-déliées.

Le sulfite calcique,  $\dot{C}a\ddot{S} + 2$  aq., est une poudre très-peu soluble.

L'hyposulfate calcique, CaS + 4 aq., est très-soluble et cristallisable.

L'hyposulfite calcique,  $\dot{C}a\ddot{S} + 6$  aq., forme de grands cristaux très-solubles. On l'obtient en faisant bouillir un lait de chaux avec un excès de soufre et en saturant ensuite le liquide par l'acide sulfureux.

Le séléniate calcique, CaSe + 2 aq., ne peut pas se distinguer du sulfate par ses caractères extérieurs.

Le nitrate calcique, Can, est un sel déliquescent; on le retire ordinairement des eaux-mères provenant de la fabrication du salpêtre.

Le Phosphate calcique existe à plusieurs degrés de saturation. La partie inorganique des os se compose de  $\dot{C}as\ddot{P}$  uni à de petites quantités variables de carbonate, de fluorure calciques et de phosphate magnésique.

### SELS DE CALCIUM.

C'est ce mélange qui constitue les os calcinés blancs (terre d'os). Une dissolution de chlorure calcique traitée par le phosphate sodique ordinaire donne un précipité amorphe ou, dans certaines circonstances, cristallin, de  $Ca^2 \hat{HP} + 4$  aq. L'*apatite*, minéral cristallisé, a pour formule  $3Ca^3 \hat{P} + CaGl$  (ou + CaF).

L'hypophosphite calcique,  $\dot{CaP} + 2\dot{H}$ , cristallise en prismes. Il se décompose à la chaleur rouge en 2CaO.PO<sup>5</sup>, PH<sup>3</sup> et HO. Il se produit avec dégagement de phosphure hydrique gazeux, lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec un lait de chaux.

L'arsénite calcique, Ca<sup>2</sup>As, s'obtient en précipitant l'eau de chaux par l'acide arsénieux. Il se transforme sous l'action de la chaleur en arséniate calcique, en même temps qu'il y a sublimation d'arsenic.

Le chlorate calcique, CaGl est déliquescent.

L'hypochlorite calcique (chlorure de chaux), Ca Ĝl, s'obtient à l'état solide et mélangé à du chlorure calcique, sous forme d'une poudre blanche (chaux à blanchir), par la saturation de l'hydrate calcique au moyen du chlore; et à l'état liquide, par la saturation d'un lait de chaux par le même gaz. Son odeur est analogue à celle du chlore; il dégage ce gaz, lorsqu'on le traite par les acides. Il sert à blanchir, notamment les étoffes de coton, la toile et le papier; on l'emploie aussi pour détruire les mauvaises odeurs et les miasmes putrides.

Le carbonate calcique,  $Ca\ddot{G}$ , constitue la pierre à chaux des roches calcaires, le marbre, la craie, les stalactites, les stalagmites, les coquilles d'œufs et celles des crustacés, les perles, le corail, etc; tout à fait pur et cristallisé il forme le spath d'Islande, clivable suivant les surfaces d'un rhomboèdre tronqué.

L'aragonite est une variété dimorphe de ce dernier. Presque insoluble dans l'eau; soluble dans ce liquide chargé d'acide carbonique, ce qui explique sa présence si générale dans les eaux minérales et dans celles des sources. La chaux calcinée, en se délitant à l'air, se transforme en carbonate basique hydraté.

### MAGNÉSIUM.

177

Oxalate calcique,  $Ga\ddot{G} + 4$  aq. Poudre tout à fait insoluble dans l'eau. L'acide oxalique précipite la chaux d'une dissolution quelconque de l'un de ses sels solubles, aussi a-t-on recours à cet acide pour découvrir et séparer la chaux. A 100°, l'oxalate calcique abandonne 2 éq. d'eau; une faible calcination le transforme en carbonate, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde carbonique. Il se trouve fréquemment dans les plantes.

Le silicate calcique est l'un des éléments constitutifs de beaucoup de minéraux ; Ca<sup>3</sup>Si<sup>2</sup> forme un minéral cristallisé, *la Wollastonite*.

Le silicate potassico-calcique,  $\ddot{K}\ddot{S}i^2 + 8\ddot{C}a\ddot{S}i + 16$  aq., constitue un minéral caractérisé par sa belle cristallisation en octaèdres carrés, l'Apophyllite.

Le borosilicate calcique,  $(3\dot{C}a\ddot{B} + \dot{C}a^{3}\ddot{S}i^{4}) + 3$  aq., constitue la Datolithe, minéral très-bien cristallisé.

# 8. MAGNÉSIUM.

**Etat naturel.** — Très-répandu; à l'état de magnésie, combiné principalement aux acides silicique et carbonique, il constitue l'un des éléments de plusieurs sortes de roches; on le trouve dans l'eau de la mer, à l'état de chlorure, et dans l'eau de certaines sources.

**Propriétés.** — Métal blanc d'argent, malléable, peu altérable au contact de l'air ou de l'eau froide, mais davantage dans l'eau chaude, ce qui le rapproche du zinc; p. s. 4,75; fusible à la chaleur rouge; il est volatil et peut être distillé comme le zinc. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène, il brûle avec une flamme blanche éclatante et des étincelles bleu-indigo, en se transformant en magnésie. Il s'enflamme sur le chloride hydrique chaud. Il se dissout facilement dans les sels ammoniques, en dégageant de l'hydrogène.

**Préparation.** — On l'obtient en décomposant par un courant électrique du chlorure magnésique en fusion. On peut en préparer de

grandes quantités en versant rapidement dans un creuset, fortement rougi, un mélange intime et parfaitement sec formé de:

Chlorure magnésique	6	p.
Chlorure potassique	1	p.
Fluorure calcique	1	p.
Sodium coupé en morceaux.	1	p.

On couvre le creuset, on fait fondre la masse et on l'agite pendant le refroidissement pour obtenir tout le métal en un seul culot.

Magnésie (oxyde magnésique, terre amère, Talk), Mg. Poudre fine, blanche et légère; inodore et insipide; p. s. 3,65; infusible au feu ordinaire; elle forme avec l'eau, lorsqu'elle n'a pas été trop calcinée, un hydrate gélatineux qui est presque insoluble dans l'eau, et qui a une réaction faiblement alcaline. La magnésie pure s'obtient en chauffant au rouge sombre le carbonate magnésique.

### SELS DE MAGNÉSIUM.

Les sels magnésiques solubles sont caractérisés par une saveur spéciale, amère et désagréable. L'ammoniaque ne précipite qu'une partie de cette base; si la dissolution renferme un sel ammonique, l'ammoniaque n'y produit pas de précipité. Le carbonate ammonique ne les précipite pas; dans les dissolutions ammoniacales, le phosphate sodique donne un précipité cristallin de phosphate ammonico-magnésique. La potasse caustique et le carbonate potassique produisent dans les sels magnésiques un précipité blanc, gélatineux, très-soluble dans une dissolution de sel ammoniac.

Chlorure magnésique, MgGl. Masse en grandes lames cristallines, très-fusible, très-déliquescente. Il existe en dissolution dans les eaux salées et dans celles de la mer. On ne peut pas l'obtenir, sans qu'il se décompose, en évaporant une dissolution de magnésie dans le chloride hydrique; mais, si l'on ajoute à la solution du sel ammoniac, on forme un sel double qu'on peut obtenir sec sans qu'il se décompose et qui, chauffé fortement, laisse pour résidu du chlorure magnésique fondu. Sulfate magnésique (sel amer, sel de Sedlitz),  $Mg\ddot{S} + 7$  aq. Il se trouve dans les sources minérales (eaux amères), d'où on l'extrait par évaporation et cristallisation. La présence de ce sel dans ces eaux est due à la décomposition réciproque du gypse et du carbonate magnésique. Ce sulfate donne des cristaux transparents, prismatiques; sa saveur est salée, amère; il est très-soluble. Un peu au-dessous de 150°, il perd 6 éq. d'eau, il n'abandonne le 7° qu'au-dessus de 200°; à 30° il cristallise dans une autre forme, en ne retenant que 6 éq. d'eau.

Le sulfate potassico-magnésique,  $\dot{KS} + \dot{MgS} + 6$  aq., forme de grands cristaux transparents et durs. Il se sépare des eaux-mères de beaucoup de sources salées et de l'eau de la mer. Le sulfate ammonique forme un sel double isomorphe avec celui-là (sulfate ammonicomagnésique).

Le nitrate magnésique  $\dot{Mg}\ddot{N}$  + 6 aq., se présente sous forme de cristaux très-déliquescents.

Le phosphate magnésique,  $\dot{M}g^2\dot{H}\ddot{P}$  + 14 aq., s'obtient sous forme de précipité amorphe, lorsqu'on traite une dissolution concentrée de sulfate magnésique par le c) phosphate sodique,  $\dot{N}a^2\dot{H}\ddot{P}$ . Dans les dissolutions étendues, il se précipite peu à peu à l'état cristallin. C'est un des principes constituants des semences des céréales et des os des animaux.

Phosphate ammonico-magnésique,  $\dot{NH}^{i}\dot{Mg}^{2}\dot{P} + 12$  aq., il constitue le plus ordinairement les concrétions calcaires des animaux, notamment les calculs vésicaux; il se dépose sous forme de petits cristaux dans les urines putréfiées; il se précipite à l'état de poudre cristalline, lorsqu'on mélange une dissolution d'un sel magnésique avec du phosphate ammonique, ou du chlorure ammonique avec une dissolution de phosphate sodique. A peine soluble dans l'eau pure et tout à fait insoluble dans l'eau qui tient en dissolution de l'ammoniaque libre; il se transforme par la chaleur en  $\dot{Mg}^{2}\ddot{P}$ . On utilise ces propriétés pour séparer et doser la magnésie, ainsi que l'acide phosphorique.

L'arséniate magnésique,  $\dot{M}g^2\dot{H}.\ddot{A}s + 14$  aq., est blanc, insoluble dans l'eau.

## SELS DE MAGNÉSIUM.

L'arséniate ammonico-magnésique, est tout à fait analogue au phosphate correspondant; il est complétement insoluble dans l'ammo] niaque.

Le carbonate magnésique, MgC, constitue la Magnésite, minéral blanc amorphe. Si l'on mêle une dissolution froide de sulfate magnésique à une autre de carbonate sodique ou potassique, il en résulte un précipité volumineux qui, desséché, donne une masse blanche, douce et légère, connue sous le nom de magnesia alba. C'est une combinaison de carbonate et d'hydrate magnésiques dont la composition varie suivant le degré de concentration, la température et la quantité de l'alcali employé. La dissolution filtrée laisse déposer, après un certain temps, de petits prismes de MgC + 3 aq., qui étaient dissous dans la liqueur à la faveur d'un excès d'acide carbonique libre. Si l'on fait le mélange à chaud, toute la magnésie est précipitée, parce que le carbonate neutre est lui-même transformé en magnesia alba.

Carbonate potassico-magnésique,  $\dot{K}\ddot{C}^2 + 2\dot{M}g\ddot{C} + 9$  aq. Il cristallise en petits prismes dans un mélange d'une dissolution de chlorure magnésique et d'une solution saturée de bicarbonate potassique. Calciné, il abandonne toute son eau et les  $\frac{3}{4}$  de son acide carbonique.

Carbonate calcico-magnésique. Il constitue un minéral cristallisé en rhomboèdres, la chaux carbonatée magnésifère, qui résulte de la combinaison de deux sels isomorphes qu'il peut renfermer en proportions variables. Ce sel double est l'élément constituant principal d'une espèce de roche, la Dolomie.

Oxalate magnésique,  $\dot{Mg}\ddot{G} + 2$  aq. Poudre insoluble. L'ammoniaque ne le précipite pas de ses dissolutions dans les acides. C'est sur ce fait que repose la séparation de la chaux d'avec la magnésie. Les sels magnésiques ne sont précipités ni par l'acide oxalique ni par le bioxalate potassique.

Le borate magnésique, Mg<sup>3</sup>B<sup>4</sup> constitue un minéral cristallisé en cubes, la Boracite.

### ALUMINIUM.

Le silicate magnésique forme, à différents degrés de saturation, différents minéraux :

MgS est le Talc ou Stéatite; MgS + aq. l'Ecume de mer; Mg<sup>S</sup>S le Chrysolithe; 3MgH<sup>2</sup> + 2Mg<sup>S</sup>Si<sup>2</sup> la Serpentine.

Le silicate calcico-magnésique constitue l'Augite  $Ca^3Si^2 + Mg^3Si^2$ , et le Hornblend  $CaSi + Mg^3Si^2$ , dans lesquels les bases sont fréquemment remplacées par d'autres bases isomorphes.

La magnésie a été reconnue une terre particulière par Black, en 1755.

## 9. ALUMINIUM.

Etat naturel. — A l'état d'alumine, il constitue, avec l'acide silicique, l'élément le plus répandu de notre planète.

**Propriétés.** — Métal très-brillant, blanc d'étain, très-malléable et résistant; p. s. 2,56; fusible au rouge sans s'oxyder sensiblement, il s'oxyde même peu dans l'oxygène pur. A peine attaquable par l'acide sulfurique étendu, et insoluble dans l'acide nitrique même concentré; très-soluble dans le chloride hydrique et les alcalis caustiques, avec dégagement d'hydrogène. Au rouge sombre, la vapeur d'eau n'attaque pas l'aluminium, à peine l'altère-t-elle au rouge blanc.

**Préparation.** — En chauffant du sodium dans la vapeur du chlorure aluminique; en chauffant jusqu'à fusion complète un mélange parfaitement sec de :

- 40 p. de chlorure aluminico-sodique.
- 20 p. de chlorure sodique.
- 20 p. de fluorure calcique.
- et 8 p. de sodium découpé en petits fragments.

On l'extrait de la *Kryolithe* (p. 185) en ajoutant à ce corps son poids d'un mélange de 7 p. de chlorure sodique et 9 p. de chlorure potassique, disposés par couche avec du sodium dans un creuset et en chauffant rapidement la masse jusqu'à fusion complète. Pour 100 p. du mélange, on emploie 16 à 20 p. de sodium.

Alumine (argile, oxyde aluminique), Äl. On la trouve dans le règne minéral, en cristaux transparents, tantôt incolores, tantôt rouges ou bleus (*Rubis* et Saphir); une variété opaque constitue le Corindon, une autre en poussière, l'Emeri. Cristallisée, l'alumine a un poids spécifique de 4,0 et c'est, après le diamant et le bore, le corps le plus dur.

Extraite de ses combinaisons, l'alumine est une masse blanche, insipide, fusible seulement au chalumeau à gaz tonnants. On la retire de l'alun, en précipitant une dissolution de ce sel par un excès de carbonate potassique, dissolvant le précipité lavé qui contenait du carbonate et du sulfate potassiques dans le chloride hydrique, précipitant de nouveau par l'ammoniaque, lavant et desséchant le précipité gélatineux et très-volumineux ainsi obtenu. C'est de l'hydrate aluminique que l'on tranforme en oxyde pur par la calcination. On peut aussi l'obtenir en calcinant fortement l'alun ammoniacal. Après avoir été calcinée, l'alumine est très-peu soluble dans les acides. La potasse et la soude caustiques dissolvent l'hydrate en quantité notable. L'alumine se comporte à l'égard des bases énergiques comme un acide faible. On nomme ses combinaisons, aluminates. Dans le règne minéral on trouve des aluminates magnésique (la Spinelle MgÄl), zincique (la Gahnite ZnÄl), ferroso-magnésique (le Pléonaste [FeMg] Äl). Tous sont cristallisés en octaèdres réguliers.

L'alumine se distingue des autres terres par sa solubilité dans la potasse caustique et par la propriété qu'elle possède de former avec la potasse et l'acide sulfurique des cristaux octaédriques d'alun et de prendre une belle coloration bleue lorsqu'on la calcine après l'avoir humectée de nitrate cobalteux.

## SELS D'ALUMINIUM.

Les sels aluminiques solubles ont une saveur acidule, douceâtre et astringente. La potasse caustique y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. Les oxysels neutres sont composés de 1 atome d'alumine pour 3 atomes d'acide. Tous les sels solubles ont une réaction acide.

Chlorure aluminique, AlGl<sup>5</sup>. Masse incolore et transparente. Il cristallise en prismes hexagonaux, qui semblent appartenir au système rhombique; très-fusible et très-volatil, déliquescent, soluble dans l'eau qu'il échauffe beaucoup. On l'obtient en chauffant dans un courant de chlore un mélange d'alumine et de charbon; une dissolution d'alumine dans le chloride hydrique se décompose lorsqu'on l'évapore à siccité.

Le chlorure sodique chauffé absorbe la vapeur du chlorure aluminique et forme avec ce dernier un sel double, très-fusible et volatil qu'on obtient mieux encore, en mélangeant les deux sels à une chaleur de 200°; la masse se liquéfie et la combinaison s'opère avec une élévation de température (*Chlorure aluminico-sodique*).

Fluorure aluminique, Fl<sup>3</sup>Al<sup>2</sup>. On l'obtient en traitant l'alumine calcinée par un excès de fluoride hydrique; on dessèche le produit et on l'introduit dans un tube de charbon de cornue; on le distille alors dans un courant d'hydrogène; il cristallise en cubes et en trémies; il est insoluble dans l'eau et inattaquable par l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Iodure aluminique, Al<sup>2</sup>I<sup>5</sup>, Bromure, Al<sup>2</sup>Br<sup>5</sup>. On les prépare en chauffant l'aluminium dans la vapeur d'iode ou de brome.

Sulfate aluminique  $\ddot{A}\ddot{B}\ddot{S}^3$  + 18 $\ddot{H}$ . Il cristallise en petites tables minces, très-solubles et d'un éclat nacré. On le prépare en grand, en chauffant de l'alumine exempte de fer avec de l'acide sulfurique.

Sulfate aluminico-potassique,  $K\ddot{S} + \ddot{A}\ddot{I}\ddot{S}^3 + 24$  aq., Alun. C'est le plus important de tous les sels d'alumine, en raison de son emploi en grand, principalement dans les teintureries et les tanneries. Il se sépare sous forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées de sulfate potassique et de sulfate aluminique. On le prépare en grand par plusieurs procédés :

1) Par la lixiviation des terres volcaniques qui en contiennent ;

2) Au moyen de la pierre d'alun qu'on calcine et qu'on lave ensuite;

3) Le plus souvent, par l'oxydation spontanée ou la calcination au contact de l'air, de la terre alumineuse et des schistes alunifères (mine

Digitized by Google

d'alun), constitués par de l'argile et des schistes argileux mélangés de sulfure ferreux et de lignite. On lessive les terres, on concentre par évaporation le liquide obtenu, on y ajoute un sel potassique, notamment du sulfate ou du chlorure, qui en sépare l'alun sous forme de poudre cristalline (farine d'alun); on dissout de nouveau ce précipité et l'on fait cristalliser;

4) En chauffant de l'argile avec de l'acide sulfurique, lessivant la masse et y ajoutant du sulfate potassique.

L'alun cristallise en octaèdres réguliers, incolores; sa saveur est acidule et astringente; sa réaction faiblement acide; il se dissout difficilement à froid dans l'eau, dans laquelle il est très-soluble à chaud. Il renferme 45,5 p. 0/0 d'eau de cristallisation; chauffé, il fond en se boursouflant beaucoup; il perd son eau et se transforme en une masse spongieuse, blanche, de nouveau très-peu soluble dans l'eau (alun calciné). Si l'on décompose, peu à peu, une dissolution d'alun par le carbonate potassique jusqu'à ce que le précipité formé ne se redissolve plus et qu'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient de l'alun cristallisé en cubes.

La potasse peut être remplacée dans l'alun par la soude ou par l'ammoniaque, ses isomorphes, sans que sa forme cristalline soit altérée. L'alun de soude est efflorescent et ne tarde pas à tomber en poussière. L'alun d'ammoniaque est plus souvent substitué à l'alun de potasse; on le prépare en grand, en traitant la lessive primitive d'alun brut, par le carbonate ammonique obtenu par la distillation sèche des tissus animaux, ou par le sulfate ammonique extrait du carbonate, au lieu d'employer un sel potassique.

Relativement aux aluns dans lesquels l'alumine est remplacée par les oxydes isomorphes de fer et de chrome, voyez *Fer et Chrome*.

Le phosphate aluminique obtenu par précipitation est gélatineux; sa composition varie; il est soluble dans les acides et dans la potasse caustique.

Le silicate aluminique est l'un des principes constituants d'un grand nombre de minéraux, notamment des espèces de feldspath et de micas qui constituent elles-mêmes, par leur mélange, les principales roches,

telles que : les argiles, les terres glaises et le sol arable. Il est, de plus, l'élément principal de la porcelaine, de la faïence et généralement de toutes les poteries.

Le silicate aluminique hydraté,  $\ddot{A}$ ]<sup>3</sup>Si<sup>4</sup> + 6 aq., forme l'argile la plus pure ou *Caolin* (terre à porcelaine).

Le silicate potassico-aluminique, KSi + AlSi<sup>3</sup>, constitue le feldspath ordinaire, élément principal du Granit, du Gneiss, de la Syénite, du Porphyre et d'autres espèces de roches. Les espèces pures donnent des cristaux transparents, incolores. Il n'est pas décomposable par les acides.

Le silicate potassico-aluminique qui a pour formule  $K\ddot{S}i + 4\ddot{A}l\ddot{S}i$ , constitue le Mica, si abondamment répandu dans la nature.

Le silicate sodico-aluminique, Na $\ddot{S}i + \ddot{A}ISi^3$ , est le feldspath de soude ou Albite.

Le silicate lithico-aluminique est l'élément principal de la Pétalite et de la Spodumène. Le silicate aluminique combiné aux silicates des bases isomorphes, chaux, magnésie, oxyde ferreux ou manganeux constitue les Grenats, dont la formule générale est :  $\dot{M}^{3}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ , et dans lesquels aussi une partie de l'alumine peut être remplacée par l'oxyde ferrique isomorphe.

Le silicate aluminique forme avec les silicates de chaux, de baryte et avec les alcalis, les Zéolithes hydratés bien cristallisés tels que :

L'Harmotome, BaSi + Al Si + 5 aq. L'Analcime, Na<sup>3</sup>Si<sup>2</sup> + 3AlSi + 6 aq. Le Mésotype (Na.Ca) Si + AlSi + 2 aq.

Le silicate aluminique uni au fluosilicate aluminique constitue la Topaze,  $6\ddot{A}^{1}\ddot{S}\ddot{S}^{2} + (3AF^{3} + 2SF^{3})$ .

Le carbonate aluminique n'existe pas.

Le fluoraluminate sodique,  $3NaF + AlF^3$ , constitue la Kryolithe du Groënland.

10. BERYLLIUM (GLUCYUM).

**Etat naturel.** Rare, à l'état d'oxyde béryllique, principalement dans le *Béryl*.

**Propriétés.** — Métal blanc, très-malléable, très-fusible ; p. s. 2,1 ; inaltérable dans l'air et dans l'eau, ayant d'ailleurs beaucoup d'analogie avec l'aluminium.

Oxyde béryllique, Glucine,  $\ddot{\mathbf{G}}^2$ . Poudre blanche, insipide; d'une p. s. de 3,0. Soluble dans la potasse caustique; complétement précipité, par l'ébullition, d'une dissolution étendue. L'hydrate est également soluble dans le carbonate ammonique, ce qui distingue la glucine de l'alumine et sert à les séparer. Elle ne forme pas d'alun avec l'acide sulfurique et la potasse.

Les sels bérylliques ont une saveur douce et styptique. L'ammoniaque versée dans leurs dissolutions en précipite de l'oxyde béryllique hydraté.

Le silicate béryllico-aluminique,  $\ddot{G}^2\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ , constitue le Béryl, qui se présente dans la nature en très-grands cristaux, et la belle Emeraude verte; ces deux minéraux ne diffèrent que par la couleur et renferment chacun 13  $\frac{2}{3}$  p. 0/0 d'oxyde béryllique. Ils ne sont pas décomposés par les acides. Pour rendre ces terres solubles, il faut pulvériser finement les minéraux qui en contiennent et les fondre avec quatre fois leur poids de carbonate alcalin.

L'aluminate béryllique, G<sup>2</sup>Al<sup>3</sup>, constitue le Chrysobéryl. L'oxyde béryllique a été découvert en 1797, par Vauquelin.

11-13. YTTRIUM, ERBIUM, TERBIUM.

Etat naturel. — Très-rare; à l'état d'yttria dans un petit nombre de minéraux.

**Propriétés.** — Poudre noire, consistant en écailles d'un éclat métallique. Chauffé, il brûle avec une flamme éclatante en se transformant en yttria.

### THORIUM.

*Yttria*. Le corps connu dès le principe sous ce nom, et considéré comme un oxyde unique, renferme encore deux autres terres, trèsanalogues à l'yttria : l'erbine et la terbine. C'est une poudre blanche, insipide, infusible; p. s. 4,8; tout à fait insoluble dans les alcalis caustiques. On l'extrait de la *Gadolinite*, minéral noir, très-rare et qui est principalement composé de silicate yttrique.

Découvert en 1794, par Gadolin.

## 14,15. ZIRCONIUM, NORIUM.

**Ettat naturel.** — Très-rare ; se rencontre surtout à l'état de silicate sirconique formant le Zircon ou Hyacinthe.

**Propriétés.** — Poudre noire, lourde, prenant quelque peu, au brunissoir, l'éclat métallique. Chauffé, il brûle en donnant de la zircone.

Zircone. La substance qu'on a désignée sous ce nom jusqu'à présent et considérée comme un oxyde unique, renferme deux terres, très-analogues, la zircone et la norine. Poudre blanche, infusible; p. s. 4,3. Ce n'est qu'après avoir été calcinée qu'elle devient soluble dans l'acide sulfurique concentré; reconnaissable surtout à ce que sa dissolution neutre précipite par l'addition de sulfate potassique, et que le précipité n'est plus complétement soluble dans l'eau pure lorsqu'on l'a fait bouillir avec le liquide dans lequel il s'est précipité.

Découvert par Klaproth, en 1789.

### 16. THORIUM.

**Etat naturel.** — Jusqu'ici dans un petit nombre de minéraux trèsrares; notamment dans le *Pyrochlore* et la *Thorite*; le dernier de ces minéraux consiste surtout en silicate thorique.

**Propriétés.** — Poudre métallique grise, lourde, qui brûle en se transformant en thorine.

Thorine. Poudre blanche ; p. s. 9,4. Ses sels sont très-analogues à ceux du cérium ; comme la cérite, la thorine est précipitée de ses dissolutions à l'état de sel double par le sulfate potassique.

Découvert en 1828, par Berzélius.

# II<sup>o</sup> Groupe des métaux qui décomposent L'eau.

### 1. FER.

**Etat naturel.** — C'est le métal de cette classe le plus répandu. Natif à l'état de fer météorique. Les minerais dont on extrait le fer sont tous des oxydes, les principaux sont : le *fer magnétique* (oxyde ferroso-ferrique), le *fer oligiste* et la Sanguine (oxyde rouge et brun, mine de fer, oxyde brun), le *fer argileux*, les Limonites (peroxyde hydraté) et le *fer spathique* (carbonate ferreux). De plus, on le trouve fréquemment combiné au soufre et aux acides.

**Préparation du fer pur.** — Pour obtenir du fer chimiquement pur, on peut avoir recours au procédé suivant : on place du chlorure ferrique dans un tube de verre ou de porcelaine ; on fait passer un courant d'hydrogène sec et l'on chauffe à 250° environ le point du tube où se trouve le chlorure, tandis qu'on porte au rouge vif la partie vide du tube. Le chlorure est volatil sans décomposition dans l'hydrogène, et la réduction ne s'opère que dans la partie fortem ent chauffée dont les parois se tapissent de cristaux de fer très-brillants et transparents sous une faible épaisseur. On fond ensuite ces paillettes dans un creuset de chaux.

**Extraction.** — Pour diviser les minerais et en chasser l'eau, l'acide carbonique et le soufre qu'ils contiennent, on les chauffe à l'air (grillage); on les pulvérise ensuite et on mêle en général les minerais les moins riches avec les plus riches (assortissement); suivant la nature des minéraux (gangue) qui accompagnent les oxydes de fer des minerais, on mélange ces derniers avec certains fondants (herbue et castine), tels que chaux, quartz, etc. Ce mélange (charge) est placé dans les hauts fourneaux avec des couches alternatives de charbon ou de coke, et fondu au moyen d'un feu très-vif entretenu par des soufflets, pendant que l'ouverture supérieure du fourneau reçoit constamment de nouvelles couches de charbon et de mélange. L'oxyde de fer est ainsi réduit par le charbon et par l'oxyde carbonique; il devient liquide à la partie inférieure du haut fourneau qui est la plus chaude et se rassemble FER.

fondu sur la sole. Là, pendant qu'il est encore liquide, on l'enlève ou on le soutire. La gangue a été liquéliée par les fondants et a formé les scories qu'on sépare alors de la fonte.

Le fer ainsi obtenu (en gueuses ou saumons), s'appelle fer brut ou fonte. Ce n'est pas encore du fer pur, aussi ne peut-il pas être forgé; il ne peut être employé à cet état que pour fabriquer les objets en fonte moulée. Pour le rendre malléable et le transformer en barres, on lui fait subir l'opération de l'affinage. Celle-ci repose sur ce qu'on enlève au fer brut par l'oxydation la plus grande partie du carbone, du silicium, du phosphore et des autres corps étrangers qu'il renferme. Dans ce but, on le refond, soit sur un foyer exposé à l'action de plusieurs soufflets (feu d'affinage), soit dans des fourneaux à réverbère (fours à puddler), avec un courant d'air bien ménagé. Là, une partie du fer passe en brûlant à l'état d'oxyde ferroso-ferrique, qui, engagé dans le reste de la masse du fer détermine, à l'aide de l'oxygène qu'il renferme, l'oxydation du fer avec lequel il est mélangé. Le carbone se transforme en oxyde carbonique, le silicium et le phosphore en acides qui sont expulsés avec les scories d'affinage (silicate ferreux). La masse de fer perd alors peu à peu sa fusibilité primitive et s'obtient enfin sous forme d'une masse agglomérée peu tenace (la loupe); on divise la loupe encore rouge par fragments que l'on forge sous de pesants martinets, ou que l'on étire entre de grands laminoirs en barres carrées ou rondes.

Le fer métallique est travaillé et employé sous trois états différents : le fer brut, le fer en barres et l'acier; les propriétés de ces trois sortes de fer sont très-différentes, ce qui semble principalement tenir aux quantités variables de carbone et de silicium qu'elles contiennent.

1. FER BRUT, FONTE. — On divise la fonte, en fonte grise et en fonte blanche.

a) Fonte grise; du gris noir au gris clair, d'un grain fin ou grossier, assez tendre, facile à limer, à tourner et à forer. On l'obtient en employant un mélange, en proportions exactes, de minerai et de charbon; trop de charbon donne de la fonte noire grisâtre, qui contient du graphite (fonte douce).

b) Fonte blanche; blanc d'étain, très-brillante, en couches striées, ou grenues et serrées; très-dure et très-cassante. On l'obtient en mettant un excès de minerai par rapport au charbon et en augmentant l'activité de la soufflerie (fonte dure).

La fonte est cassante, non malléable, elle ne peut pas se souder, mais elle est beaucoup plus fusible que le fer en barres; elle se contracte par le refroidissement et change de texture et de dureté selon qu'elle est refroidie lentement ou brusquement. Elle se ramollit au rouge blanc, et peut alors être sciée. La fonte se dissout dans l'acide sulfurique étendu, en produisant un dégagement d'hydrogène fétide et un dépôt de charbon, de phosphure et d'arséniure de fer et d'acide silicique; elle se dissout également dans l'acide nitrique froid et très-étendu, sans dégager de gaz et en abandonnant tout le carbone qu'elle contenait. Elle renferme de 3,15 à 5,25 p. 0/0 de carbone, en partie combiné chimiquement, en partie mélangé sous forme de graphite lamelleux; elle contient en outre de petites quantités, en proportions variables, de silicium, de phosphore, d'arsenic, de manganèse et de soufre.

2. FER EN BARRES. — Sa cassure est d'un gris clair ; il est très-brillant lorsqu'il a été poli ; martelé il a une texture rugueuse, compacte et fibreuse ; c'est le plus dur et le plus tenace des métaux malléables ; il ne se laisse pas laminer en feuilles très-minces, mais on peut l'étirer en fils très-fins ; il n'augmente pas de dureté, lorsqu'après l'avoir chauffé au rouge, on le refroidit brusquement. Au rouge il se ramollit, et on peut le souder au blanc ; il fond à la chaleur blanche la plus élevée. Il cristallise en cubes ; p. s. 7,7. Magnétique.

Le fer forgé contient encore  $\frac{1}{2}$  p. 0/0 de carbone et ordinairement des traces de silicium et de manganèse. Par l'addition d'un peu de phosphore, il devient *aigre*, c'est-à-dire, cassant à froid, quoiqu'on puisse le souder. Les plus petites proportions de soufre le rendent *rou*verin, c'est-à-dire, cassant à chaud lorsqu'on le forge. Fondu avec du charbon, il se transforme en fonte. Le fer exempt de charbon ne peut s'obtenir que par la réduction de l'oxyde ferrique par l'hydrogène, ou par la fusion du fer en barres avec l'oxyde ferrique. Il est plus blanc et plus mou que le fer ordinaire.

3. ACIER. — C'est un carbure de fer contenant moins de charbon que la fonte, mais plus que le fer forgé; il n'est pas rare qu'il renferme des traces de silicium, d'aluminium et de manganèse. — Gris blanc, d'une texture fine, grenue, uniforme et point fibreuse, très-facile à polir. Chauffé au rouge et refroidi subitement (*trempé*) il devient cassant, très-dur, élastique (*trempe de l'acier*); tandis que refroidi lentement, il reste mal-

. Tak

léable à froid, mou et seulement un peu plus dur que le fer en barres. Au rouge on peut le forger, et le souder au blanc. Chauffé à l'air, il prend différentes teintes qui varient à mesure que la température augmente et qui peuvent servir à évaluer son degré de dureté et d'élasticité (*recuite de l'acier*) : à 215°, jaune clair, ensuite jaune foncé, pourpre, violet, bleu foncé; au rouge naissant, il se recouvre d'une couche noire et épaisse d'oxyde. Il est plus fusible que le fer et fond moins facilement que la fonte. Il conserve les propriétés magnétiques qu'on lui a communiquées.

On obtient principalement l'acier de deux manières différentes :

1° Par la fusion de certaines espèces de fonte, sous du charbon et à l'aide de souffiets comme pour l'affinage du fer (acier brut).

2° Par la calcination prolongée pendant des jours entiers de barres de fer disposées sur du charbon dans des vases d'argile fermés (acier de cémentation). Pour le rendre homogène, on raffine l'acier brut, c'est-àdire qu'on l'étire en barres minces que l'on soude ensuite en un seul morceau. C'est dans le même but que l'on fond l'acier de cémentation dans des creusets couverts avec du verre (acier fondu).

L'acier damassé est celui sur les surfaces polies duquel on a tracé, à l'aide de l'action corrosive des acides, des lignes ou des dessins de nuances claires et de nuances sombres qui le font ressembler à un composé de diverses sortes d'acier soudées les unes aux autres; l'acier indien, *le Wootz*, présente au plus haut degré ce caractère.

#### COMBINAISONS DU FER.

OXYDES DE FER. — Le fer s'oxyde facilement; il a trois degrés d'oxydation, l'oxyde ferreux, l'oxyde ferrique et l'acide ferrique. Exposé à l'air sec, il ne s'altère pas à la température ordinaire; dans l'air humide et contenant de l'acide carbonique il se couvre de *rouille*, qui est de l'oxyde ferrique hydraté contenant de l'ammoniaque. Chauffé au rouge, il se recouvre d'une couche noire d'oxyde ferroso-ferrique (*Battitures*). Au rouge blanc, le fer brûle en lançant des étincelles brillantes et passe à l'état d'oxyde ferroso-ferrique. Le fer très-divisé, obtenu par la réduction de l'oxyde ferrique au moyen de l'hydrogène à une chaleur modérée, s'enflamme spontanément à la température ordinaire, et se

### FER.

transforme en oxyde ferrique. Porté au rouge dans un courant de vapeur d'eau, le fer passe à l'état d'oxyde ferroso-ferrique cristallisé. Ce métal se dissout dans la plupart des acides, en produisant un dégagement d'hydrogène et un sel ferreux qui reste en dissolution : les oxydes » de fer sont réductibles par l'hydrogène, le charbon et l'oxyde carbonique.

a) Oxyde ferreux, Fe. Inconnu à l'état d'isolement; il se produit lorsqu'on dissout du fer dans les acides étendus. Les alcalis précipitent de ses dissolutions de l'hydrate ferreux blanc qui passe promptement à un degré supérieur d'oxydation et se transforme en hydrate ferrique d'abord gris, puis vert, noir, bleuâtre et enfin jaune brun. Les hypochlorites alcalins déterminent cette oxydation instantanément. L'oxyde ferreux communique au verre une teinte verte.

b) Oxyde ferrique, Fe. L'oxyde naturel constitue le fer oligiste et l'oxyde hydraté rouge. A l'état de fer oligiste, il est fréquemment cristallisé dans la même forme que l'alumine, d'une couleur noire foncée de fer, très-brillant; p. s. 5,24; dur, non magnétique, et donnant une poudre brun rouge. L'oxyde artificiel est en partie noir et cristallisé, en partie pulvérulent d'une couleur rouge brun plus ou moins foncée. On l'obtient, sous la forme cristalline du fer oligiste, en chauffant fortement au rouge du chlorure ferrique dans un courant de vapeur d'eau, ou en calcinant un mélange de parties égales de vitriol de fer et de sel commun, et en enlevant ensuite par lixiviation le sel de Glauber formé. - On l'obtient amorphe, pulvérulent et brun rouge, en maintenant longtemps au rouge du fer dans l'air atmosphérique ou en calcinant fortement le sulfate ferrique (Caput mortuum, rouge d'Angleterre employé comme couleur et comme matière à polir). L'oxyde ferrique ne se dissout que difficilement dans les acides ; l'hydrate brun qu'on obtient en précipitant les sels ferriques par les alcalis y est, au contraire, très-soluble. Il constitue les minerais de fer bruns. L'oxyde ferrique colore le verre en jaune.

L'oxyde ferroso-ferrique, Fe Fe, constitue le minerai de fer magnétique; c'est un des meilleurs minerais de fer, il se rencontre le plus souvent aussi cristallisé en octaèdres noirs, d'un éclat semi-métallique, donnant une poudre noir grisâtre; p. s. 5,0; magnétique, fusible. Cette combi-

naison s'obtient en oxydant le fer rouge par la vapeur d'eau. On prépare l'hydrate brun noirâtre non magnétique en dissolvant le fer, à l'abri du contact de l'air, dans l'acide sulfurique étendu, transformant les  $\frac{2}{3}$  de la dissolution en sel ferrique en les chauffant avec de l'acide nitrique, ajoutant le troisième tiers du sel ferreux, après refroidissement, et précipitant le mélange par un excès d'ammoniaque. — Les battitures renferment plus d'oxyde ferreux que cet oxyde et sont représentés par les formule Fe<sup>°</sup>Fe.

c) Acide ferrique, Fe. On ne le connaît que combiné aux bases. Lorsqu'on fait passer un courant galvanique dans une dissolution de potasse par l'intermédiaire de la fonte, il se produit du ferrate potassique au pôle positif; on obtient le même sel en saturant par le chlore un mélange d'oxyde ferrique hydraté et d'une dissolution concentrée de potasse, ou en calcinant un mélange de limaille de fer et de salpêtre. Sa dissolution dans l'eau a une couleur rouge de vin et se décompose trèsfacilement.

SULFURES DE FER. — Le fer présente au moins trois degrés de sulfuration. FeS, Fe<sup>2</sup>S<sup>3</sup> et FeS<sup>2</sup>. A chaud, le fer s'unit au soufre avec dégagement de lumière et de chaleur. Un canon de soufre perfore le fer et l'acier chauffés au rouge, mais non la fonte. De la limaille de fer, mélangée avec du soufre et humectée donne, à la température ordinaire, un sulfure de fer noir et pulvérulent. Le produit obtenu dans ce cas est du sulfure ferreux, FeS. 3 p. de fer fondues avec 2 p. de soufre, donnent une masse cristalline d'un jaune-laiton grisâtre. Les acides le dissolvent en le transformant en sel ferreux et en dégageant avec lui du sulfide hydrique.

Le persulfure de fer, Fe S<sup>2</sup>, forme le minéral si répandu dans la nature et connu sous le nom de pyrite sulfureuse; le fer n'a pas de degré correspondant d'oxydation; son type cristallin est le cube; il est jaune-laiton clair, doué d'un éclat métallique parfait; p. s. = 5,0, non magnétique. Il est insoluble dans les acides étendus. Il a une variété dimorphe, qui est la pyrite blanche d'une couleur jaune tirant sur le vert; p. s. 4,65; par la distillation ce sulfure perd une partie de son soufre,

13

aussi l'emploie-t-on à l'extraction de ce métalloïde, et se transforme en un composé de sulfure et de sesquisulfure ferreux FeS + Fe<sup>2</sup>S<sup>3</sup>. Les pyrites magnétiques naturelles présentent cette composition ; elles sont magnétiques, jaune brunâtre et douées de l'éclat métallique.

Phosphure de fer. Couleur d'acier, susceptible d'un beau poli, trèsdur et cassant. Insoluble dans le chloride hydrique. On peut l'obtenir en fondant ensemble du fer, des os pulvérisés, du sable et du charbon.

Arséniure de fer. — Blanc, doué de l'éclat métallique, cassant, non magnétique, très-fusible, et ne [décomposant pas l'eau. Le composé FeAs est un minéral blanc d'étain, qu'on rencontre dans la nature et qui sert à l'extraction de l'acide arsénieux. Le *Mispickel* (pyrite arsénicale) est un minéral d'un blanc d'étain qui existe cristallisé et qui a pour formule Fe S<sup>2</sup> + Fe As.

L'Antimoniure de fer est doué de l'éclat métallique, cassant et non magnétique.

#### SELS DE FER.

Le fer forme deux classes de sels ; les sels ferreux et les sels ferriques, ou les sels haloïdes correspondants. Le protoxyde est de beaucoup la plus forte de ces deux bases.

Les sels *ferreux* hydratés sont vert bleuâtre ; anhydres, ils sont blancs; la plupart sont solubles, d'une saveur d'abord douceâtre puis semblable à celle de l'encre. Leurs dissolutions se transforment promptement en solutions de sels ferriques, en laissant ordinairement déposer un sel basique jaune et insoluble. Les alcalis en précipitent de l'oxyde ferreux hydraté et blanc (Cf. page 192). L'acide tannique n'y occasionne aucun précipité; le cyanoferrite potassique y produit un précipité blanc qui bleuit promptement.

Les sels *ferriques* sont bruns, rouge bruns, ou blancs ; ceux qui sont solubles ont une saveur âpre et fortement atramentaire. Les alcalis en précipitent de l'oxyde ferrique hydraté brun. Le cyanoferrite potassique

y donne, même dans des dissolutions extrêmement étendues, un beau précipité bleu, et l'acide tannique un précipité noir bleuâtre. — Ni les sels ferreux, ni les sels ferriques à acides énergiques ne sont précipités par le sulfide hydrique; les derniers cependant sont transformés par ce réactif en sels ferreux et il y a précipitation de soufre. Tous les sels de fer sont précipités en noir par les sulfures alcalins. — Le fer n'est précipité à l'état métallique de ses dissolutions salines que par le zinc, mais seulement hors du contact de l'air.

CHLORURES DE FER. — a) Chlorure ferreux, FeGl. Masse blanche, fusible et volatile à une température élevée, se sublimant en écailles brillantes. Il est soluble dans l'eau; on l'obtient en chauffant au rouge, du fer, dans un courant de chloride hydrique gazeux, ou bien en chauffant ce métal avec du sel ammoniac; on le prépare encore en dissolvant le fer dans le chloride hydrique et en concentrant sa dissolution vert pâle, dans laquelle il se dépose en cristaux déliquescents de la même couleur, et qui renferment 4 éq. d'eau.

b) Chlorure ferrique,  $\text{FeGl}^3$ . Il se sublime en tables cristallines d'un éclat semi-métallique; il est déliquescent et très-soluble. On l'obtient en chauffant du fer à une chaleur modérée dans du chlore où il s'enflamme; on le prépare aussi en dissolvant l'oxyde ferrique dans le chloride hydrique, ou enfin en dissolvant le fer dans l'eau régale. La dissolution concentrée, rouge jaunâtre foncé, forme à l'air humide des cristaux rouge jaunâtre dont la composition est  $\text{FeGl}^3 + 12$  aq.

IODURES DE FER. — a) *Iodure ferreux*, FeI. On l'obtient facilement en dissolution, en arrosant d'eau un mélange de limaille de fer et d'iode. Il est très-soluble, et forme des cristaux vert pâle contenant 4 éq. d'eau.

b) L'iodure ferrique, FeI<sup>3</sup>, est un sel rouge jaunâtre très-soluble.

CYANURES DE FER. — Il y a un cyanure ferreux et un cyanure ferrique que l'on n'a pu jusqu'ici isoler, mais aussi remarquables l'un que l'autre en raison des combinaisons qu'ils forment entre eux et avec les autres cyanures métalliques.

Le bleu de Prusse, découvert dans la ville de Berlin, en 1704, par Diesbach, et connu partout comme couleur, est une combinaison hy-

dratée de 3 éq. de cyanure ferreux et 2 éq. de cyanure ferrique, 3FeGy + 2FeGy<sup>3</sup>. Pur, il est d'un bleu très-foncé, opaque, insoluble dans l'eau, d'une cassure brillante et cuivrée. Le bleu de Prusse impur du commerce est d'une couleur plus ou moins claire, et renferme souvent de l'oxyde aluminique. Chauffé au rouge, il se détruit en laissant un résidu de charbon contenant du fer. Il n'est pas attaqué à froid par les acides étendus.

On l'obtient en mélant à du cyanure potassique en dissolution un mélange d'un sel ferreux et d'un sel ferrique, ou en précipitant une solution de sulfate ou de chlorure ferriques par le cyanoferrite potassique. Outre le *bleu de Prusse*, il existe encore plusieurs autres combinaisons hydratées analogues et intermédiaires entre le cyanure ferreux et le cyanure ferrique.

Cyanoferrite potassique (prussiate de fer et de potasse, cyanure jaune), 2KGy + FeGy + 3 aq. Lorsqu'on fait bouillir le bleu de Prusse avec une dissolution de potasse caustique, il perd sa couleur et se transforme en oxyde ferrique hydraté, tandis que la dissolution jaunit. Par évaporation, il se sépare de cette liqueur des cristaux jaunes, qui sont une combinaison de cyanure potassique et de cyanure ferrique. On obtient le même composé, avec production d'hydrogène gazeux et d'hydrate potassique, lorsqu'on chauffe du fer avec une dissolution de cyanure potassique ou lorsqu'on laisse du fer exposé à l'air en contact avec une dissolution de cyanure potassique; dans ce cas, il y a absorption d'oxygène et formation de potasse. En grand, on l'obtient soit en calcinant au rouge sombre un mélange de charbon animal ou de tissus animaux (corne, chutes de cuir, et chair desséchée) avec de la potasse, et de la limaille de fer ou des battitures ; en lessivant la masse et la faisant cristalliser. On le prépare encore en calcinant au rouge blanc le plus intense dans le nitrogène de l'air, du charbon mélangé de carbonate potassique, et en traitant le cyanure potassique ainsi obtenu en dissolution, par le carbonate ferreux naturel.

Le cyanoferrite potassique forme des tables cristallines jaune-citron, facilement clivables. Il perd déjà à 100° son eau de cristallisation; le sel anhydre est blanc, fusible au rouge, température à laquelle il se décompose en un mélange de cyanure potassique et de fer renfermant du charbon. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il produit un dégagement abondant d'oxyde carbonique et des sulfates potassique, ferreux et ammonique. Par la distillation avec l'acide sulfurique étendu, le cyanure potassique seul est décomposé, encore n'est-ce que partiellement, tandis que la moitié du cyanogène du sel se dégage sous forme de cyanide hydrique, en laissant un corps blanc qui bleuit promptement à l'air; c'est une combinaison de cyanure ferreux et de cyanure potassique (KGy + 2FeGy) mélangée à du sulfate potassique. Voyez la manière dont se comporte le *cyanoferrite* chauffé avec les peroxydes de manganèse ou de plomb (Cf. p. 104 et 147).

Le cyanure ferreux se combine avec la plupart des autres cyanures métalliques exactement dans la même proportion qu'avec le cyanure, potassique et forme ainsi une classe nombreuse de sels doubles. Les combinaisons du cyanure ferreux avec les radicaux des alcalis ou des terres alcalines sont solubles et cristallisables; on les prépare de la même manière que le cyanoferrite potassique; la plupart des autres sont insolubles; ce sont des précipités tantôt incolores, tantôt diversement colorés, qui se produisent lorsqu'on mélange une dissolution de cyanoferrite potassique avec une autre d'un sel métallique. — Lorsqu'on verse du cyanoferrite potassique dans une solution d'un sel ferreux, il se forme un précipité blanc qui bleuit très-vite; avec un *sel ferrique*, le même corps donne du bleu de Prusse. C'est là-dessus que repose l'emploi du cyanoferrite potassique dans la teinturerie.

Cyanoferrate potassique,  $3KGy + FeGy^3$ . On l'obtient à l'aide du précédent, auquel on enlève  $\frac{1}{4}$  du potassium qu'il contient, en faisant arriver du chlore dans sa dissolution froide. Par évaporation, on obtient le sel cristallisé en beaux prismes brillants, rouge orangé. Il est anhydre. Sa dissolution donne avec les sels *ferreux* du bleu de Prusse. Le cyanoferrate potassique forme avec d'autres cyanures des combinaisons analogues à celles dont nous avons parlé plus haut.

Cyanhydrate ferreux, 2HGy + FeGy. On l'obtient en décomposant par le sulfide hydrique le cyanoferrite plombique en suspension dans l'eau. Il se sépare sous forme d'écailles cristallines blanches, lorsqu'on mêle peu à peu une dissolution, saturée à froid et privée d'air, de

cyanoferrite potassique avec un volume égal de chloride hydrique concentré. Masse incolore, cristallisée, très-soluble dans l'eau, inodore, d'une saveur et d'une réaction acides. Sa dissolution dépose du bleu de Prusse au contact de l'air. En présence des bases il produit des cyanures doubles. Le cyanoferrate forme avec l'hydrogène un composé analogue.

La manière particulière dont se comportent ces cyanures doubles qui, par exemple, n'abandonnent pas leur fer sous l'influence d'un alcali ou d'un sulfure alcalin, a conduit à admettre que les cyanures renferment le fer à l'état d'élément de radicaux composés ou halogéniques constitués par du fer et les éléments du cyanogène. On a appelé le radical du cyanoferrite potassique, *ferrocyanogène*, G<sup>6</sup>N<sup>3</sup>Fe, celui du cyanoferrate, *ferricyanogène*, C<sup>12</sup>N<sup>6</sup>Fe<sup>2</sup>. Le premier sel est, d'après cela, du ferrocyanure potassique,  $2K + C^6N^3Fe$ , le second, du ferricyanure potassique,  $3K + C^{12}N^6Fe^2$ . Le cyanhydrate ferreux est l'hydracide du ferrocyanogène,  $2H + C^6N^3Fe$ , et ainsi de suite.

Le nitroprussiate sodique, Na<sup>2</sup>C<sup>1</sup><sup>o</sup>N<sup>7</sup>O<sup>2</sup>, est le type d'une série de combinaisons, qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur les cyanures doubles de fer. Il forme des cristaux très-réguliers, rouge jaunâtre foncé, renfermant 4 éq. d'eau, et analogues à ceux du cyanoferrate potassique. On l'obtient en chauffant pendant longtemps 5 p. de cyanoferrite potassique avec 4 p. d'acide nitrique concentré; on étend d'eau, et l'on sature ensuite par le carbonate sodique. On peut considérer ce sel comme représenté par :  $2NaC^2N + Fe^2C^6N^5 + NO^2$ , ou comme une combinaison de 2Na avec un radical composé de 5 éq. de cyanogène, 2 de fer et 1 de nitrogène,  $G^{10}N^5Fe^2NO^2$ . Les nitroprussiates solubles possèdent la propriété de se colorer en rouge pourpre intense par l'addition d'un sulfure alcalin.

Sulfate ferreux (vitriol de fer)  $Fe\ddot{S} + 7$  aq. Cristaux transparents, vert bleuâtre, pâles, efflorescents et devenant jaunes, même dans l'air sec. Très-soluble dans l'eau; sa dissolution d'un vert pâle se transforme peu à peu au contact de l'air, en une solution brun jaunâtre de sulfate ferroso-ferrique et laisse déposer un sel basique jaune. Il perd facilement par la chaleur 6 éq. d'eau, le dernier ne disparaît qu'à 300° en-

### 198

· Digitized by Google

viron, et le sel devient blanc. Il se décompose à une température plus élevée, en acide sulfureux, en acide sulfurique et en oxyde ferrique (Cf. p. 73). — On l'obtient en dissolvant le fer ou le sulfure ferreux dans l'acide sulfurique étendu. On le prépare en grand, à cause de son application à la teinturerie, à la fabrication de l'encre, etc., en grillant les pyrites sulfureuses, laissant le résidu s'effleurir à l'air et le lessivant.

Sulfate ferrique,  $\ddot{F}e\ddot{S}^3$ . Se trouve dans la zône sans pluie du Chili en larges bancs et sous forme d'aiguilles brunes hexagonales. On le prépare en chauffant de l'oxyde ferrique avec de l'acide sulfurique, et en évaporant; on l'obtient aussi par l'oxydation du sulfate ferreux. Masse incristallisable, blanche, soluble dans l'eau à laquelle elle communique une couleur jaune rouge. Insoluble dans l'acide sulfurique concentré. L'oxyde ferrique forme, en outre, avec l'acide sulfurique plusieurs autres sels basiques. Tel est, par ex., l'ocre qui se dépose dans une dissolution de vitriol exposée à l'air, et qui est du *pentasulfate* ferrique basique  $\ddot{F}e\ddot{S}$  ou  $\ddot{F}e\ddot{S}^3 + 5\ddot{F}e$ .

Sulfate ferrico-potassique et ferrico-ammonique (Aluns de fer). Ils cristallisent tous deux comme l'alun, en octaèdres, renfermant de l'eau, faiblement colorés en violet améthiste ; ils ont la même composition que l'alun ordinaire, seulement le fer y remplace l'aluminium. Le sel double de potassium se décompose déjà à + 30°, même lorsqu'il est en dissolution. Mêlés à de l'alun ordinaire, ces sels cristallisent en proportions non définies.

Nitrate ferrique,  $\mathbf{FeN^3}$ . Masse brun rouge amorphe; cependant quelquefois, dans des dissolutions très-concentrées, il se dépose sous forme de grands prismes incolores. Le fer est attaqué avec beaucoup d'énergie par l'acide nitrique de concentration moyenne; dans l'acide trèsconcentré il reste blanc et inaltéré et perd, par son contact avec lui, la propriété de précipiter le cuivre et l'argent de leurs dissolutions (fer passif).

Nitrate ferreux. Le fer se dissout dans l'acide nitrique froid trèsétendu, sans donner lieu à un dégagement de gaz, en formant du nitrate ferroso-ammonique.

Phosphate ferreux. Précipité blanc, qui se transforme à l'air en un mélange bleu verdâtre de sel ferreux et de sel ferrique. Le sel,  $Fe^{\frac{\pi}{P}}$  + 8 aq., est un minéral qui se présente sous forme de cristaux bleus transparents, la *Vivianite*.

*Phosphate ferrique.* Poudre blanche qui s'obtient par double décomposition et devient brune lorsqu'on la chauffe. La potasse caustique ne lui enlève qu'une partie de son acide et le transforme en un sel basique brun.

L'arséniate ferreux se présente à l'état de précipité blanc qui, au contact de l'air, passe rapidement au vert sale.

Arséniate ferrique. Précipité blanc, tout à fait analogue au phosphate correspondant. Soluble dans l'ammoniaque, qu'il colore en rouge. A l'état minéral il constitue le Skorodite. L'arséniate ferreux cristallisé en cubes verts forme la *Pharmacosidérite*.

Le silicate ferreux,  $Fe^{3}$ S, constitue, souvent à l'état cristallin, la plus grande partie de la scorie d'affinerie. Les silicates ferreux et ferrique, forment l'élément de beaucoup de minéraux. La *Liévrite* cristallisée noire, p. ex., a pour composition : CaSi + 2Fe^{3}Si + F<sup>2</sup>Si.

Le carbonate ferreux, FeC, naturel, cristallise en rhomboèdres qui portent le nom de fer spathique; il est ordinairement mélangé à des carbonates isomorphes de chaux, de magnésie et d'oxyde manganeux; quelquefois incolore, plus souvent jaune, brun et même noir. Il se trouve fréquemment en dissolution dans les eaux minérales qui renferment de l'acide carbonique. Celui qu'on obtient artificiellement est un précipité blanc qui brunit promptement à l'air, et se transforme en oxyde ferrique hydraté presque exempt d'acide carbonique.

Carbonate ferrique; il n'a pas de degrés de saturation bien définis.

Oxalate ferreux, FeG. Poudre jaune, à peine soluble dans l'eau. Calciné dans une cornue, il dégage de l'oxyde et de l'acide carboniques et laisse pour résidu de l'oxyde ferroso-ferrique.

#### NICKEL.

On peut unir par la fusion le fer avec la plupart des autres métaux ; mais aucun de ces alliages n'a reçu d'application dans les arts ni dans l'industrie ; quelques métaux, notamment l'argent, mélés en très-petite quantité à l'acier paraissent l'améliorer.

# 2. NICKEL.

Etat naturel. — Rare ; combiné surtout à l'arsenic. Elément constant du fer météorique.

**Propriétés.** — D'une couleur intermédiaire entre le blanc jaunâtre et le gris d'acier ; très-brillant, aussi dur que le fer ; très-ductile et très-malléable ; p. s. 8,8 ; presque aussi réfractaire que le fer forgé. Magnétique.

OXYDES. — Le nickel a un protoxyde gris verdâtre foncé, NiO, et un peroxyde noir Ni<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Il conserve son brillant même dans l'air humide; chauffé, il se colore en diverses nuances comme l'acier. L'oxyde nickéleux est très-facilement réductible par le charbon, par l'hydrogène ou par la calcination de son oxalate. Au rouge blanc, dans des vases ouverts et sans addition de charbon, il est réduit uniquement par l'oxyde carbonique des fourneaux.

Le nickel pulvérulent se dissout dans l'acide sulfurique et dans le chloride hydrique étendus en dégageant de l'hydrogène. Il est plus soluble encore dans l'acide nitrique. Les sels nickéleux et leurs dissolutions sont verts. La potasse caustique en précipite l'oxyde hydraté vertpomme ; le carbonate de la même base, un carbonate basique vertpomme pâle; l'acide oxalique, un oxalate pulvérulent, vert pâle. L'ammoniaque colore ses dissolutions en bleu ou en violet sans les précipiter. Les sels nickéleux ne sont pas précipités par le sulfide hydrique dans une solution acide. Les sulfures alcalins en précipitent du sulfure nickéleux noir ; le zine précipite le nickel à l'état métallique d'une dissolution bouillante. Ce métal est réduit également, avec facilité, par un courant électrique.

L'oxyde nickéleux s'obtient par la calcination de son hydrate ou de son carbonate.

## NICKEL.

L'oxyde nickélique se prépare en versant de l'hypochlorite sodique sur du carbonate nickéleux. Il est décomposé par l'acide oxalique et l'ammoniaque, dans le premier cas, avec dégagement d'acide carbonique, dans le second, avec production de nitrogène. Il se comporte tout à fait comme un hyperoxyde.

Chlorure nickéleux, NiGl. Le nickel pulvérisé, chauffé dans le chlore, y brûle vivement et se transforme en chlorure nickéleux qui se sublime en écailles cristallines jaunes et tendres. Il se dissout lentement dans l'eau, à laquelle il communique une teinte verte.

Cyanure nickéleux, NiGy. On l'obtient, en précipitant un sel nickéleux par le cyanure potassique; c'est une poudre vert pâle qui, chauffée, perd son eau et passe au brun clair. Les cyanures alcalins le dissolvent facilement et forment avec lui des sels doubles cristallisables, d'une couleur jaune foncé. Le cyanonickélite potassique, KGy + NiGy + aq. s'obtient en versant du cyanide hydrique sur de l'oxyde nickéleux hydraté, puis ajoutant de la potasse. Les acides, en précipitent du cyanure nickéleux.

Sulfure nickéleux, NiS. La combinaison s'effectue avec un vif dégagement de lumière et de chaleur : le sulfure est cassant, d'un jaunelaiton clair. On le rencontre dans la nature ; il est connu sous le nom de Pyrite capillaire.

Arséniure nickéleux, NiAs. Minéral blanc grisâtre, doué de l'éclat métallique; Ni<sup>2</sup>As constitue le minerai de nickel le plus répandu, appelé *Cuivre nickelifère*. Il a une couleur cuivrée claire.

Antimoniure nickéleux, Ni<sup>2</sup>Sb. Couleur de cuivre pâle, tirant sur le violet ; on le trouve également dans la nature.

Le nickel n'a été employé jusqu'ici qu'à la préparation de l'Argentan (Neusilber), qui est un alliage de nickel, de cuivre et de zinc. Pour cet usage, on L'extrait ordinairement dans un état impur des crasses de cobalt, produit des fonderies formé d'arséniure nickéleux et de plusieurs autres métaux.

Pour obtenir du nickel parfaitement pur, on prend le nickel du



### COBALT.

commerce qui peut renfermer du cuivre, du fer, de l'arsenic, de l'antimoine, du cobalt, etc. On le dissout dans l'acide nitrique, en ayant soin de maintenir le métal en excès; on fait bouillir pendant longtemps la dissolution. Cette ébullition prolongée, en présence d'un excès de nickel, précipite tout l'oxyde ferrique et une partie du cuivre. On traite ensuite la liqueur par le sulfide hydrique après avoir préalablement ajouté beaucoup d'eau, afin que le sulfide ne soit pas décomposé par le nitrate. On réduit ensuite, par évaporation, le liquide à moitié de son volume environ, et on le mélange avec de l'acide oxalique concentré. Il se précipite alors du nickel pur.

Le nickel a été découvert en 1751, par Cronstedt.

### **3. COBALT.**

**Etat naturel.** — Rare; combiné surtout à l'arsenic (*crasses de Cobalt*) et au soufre et à l'arsenic (*Cobalt arsenical*). Il accompagne presque constamment le nickel; il existe aussi dans le fer météorique.

**Propriétés.** — Gris d'acier, très-brillant, très-susceptible de poli; dur, cassant; p. s. 8,5; à peu près aussi réfractaire que la fonte. Magnétique.

OXYDES. — Le cobalt est inaltérable à l'air; il se comporte avec les acides comme le nickel; ses dissolutions sont rouges. Elles renferment le cobalt à l'état d'oxyde cobalteux, CoO. La potasse caustique en précipite, à la température ordinaire, un beau sel bleu basique qui passe bientôt au violet sale; mais, à la température de l'ébullition, il se produit un précipite rose d'oxyde cobalteux hydraté. Le précipité, insoluble dans l'ammoniaque, se dissout dans les sels ammoniques en les colorant en brun. Une faible chaleur, à l'abri du contact de l'air, le transforme en oxyde cobalteux pur, vert-olive, et qui brunit à l'air. Il est facilement réduit par le charbon et l'hydrogène. La poudre métallique, ebtenue à une faible chaleur par ce dernier procédé, s'enflamme spontanément dans l'air.

Les sels cobalteux sont rouge cramoisi, rose pur ou rouge fleurs de pêcher. L'ammoniaque en précipite un sel basique bleu qui verdit à l'air, et se dissout peu à peu. En présence d'un sel ammonique, les sels cobalteux ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Les carbonates

# COBALT.

alcalins produisent dans les sels cobalteux un précipité rouge fleurs de pêcher, qui passe au rouge sale par l'ébullition. Les phosphates alcalins en précipitent un phosphate bleu clair ; les silicates alcalins, un silicate bleu foncé ; l'acide oxalique, un oxalate cobalteux rose pâle. Les sels cobalteux ne sont pas précipités par le sulfide hydrique ; le sulfhydrate ammonique en précipite du sulfure cobalteux noir.

Oxyde cobaltique, Go. On l'obtient à l'état d'hydrate noir, en traitant l'oxyde cobalteux par l'hypochlorite sodique. Une faible chaleur le transforme en oxyde cobalto-cobaltique noir, combinaison qui résulte aussi de l'action de la chaleur à l'air libre sur de l'oxyde cobaltique hydraté. L'oxyde cobaltique est une base faible. Le chloride hydrique le dissout en dégageant du chlore. L'acide oxalique le transforme en oxalate cobalteux rose, il se dégage alors de l'acide carbonique. L'ammoniaque ne le décompose pas.

Les oxydes du cobalt se dissolvent dans le verre en fusion qu'ils colorent en bleu foncé : c'est sur cette propriété que repose l'emploi du cobalt comme couleur bleue dans la fabrication du verre, de l'émail, de la porcelaine, et surtout des vernis, et dans la préparation du smalt. — Le *smalt* est préparé dans les fabriques de safre, en fondant du minerai de cobalt grillé avec du sable et du carbonate potassique, étonnant et pulvérisant ensuite le verre bleu foncé ainsi obtenu. — On obtient le beau *bleu de cobalt*, en précipitant un mélange d'une dissolution d'alun et d'un sel cobalteux par un mélange de carbonate et de phosphate sodiques et en calcinant le précipité. La poudre obtenue en précipitant par un carbonate alcalin un mélange de sels cobalteux et zincique, devient verte lorsqu'on la calcine.

Chlorure cobalteux, CoGl. Le cobalt chauffé au rouge brûle dans le chlore en se transformant en chlorure bleu, sa dissolution est rose; hydraté, il forme des cristaux rouge grenat. Dans le chloride hydrique concentré, il prend une couleur bleue foncée (*Encre de sympathie*).

Si l'on mélange une dissolution acide et concentrée de chlorure cobalteux avec du sel ammoniac et un excès d'ammoniaque, la dissolution brune, d'abord, prendra peu à peu, par son exposition à l'air, une belle couleur rouge pourpre. Si on la sature alors avec du chloride hydrique

et qu'on la porte à l'ébullition, la plus grande partie du cobalt se sépare sous forme d'une poudre cristalline rose carmin, qui semble avoir pour composition,  $2CoNH^2 + 3NH^4Gl$  et qui, calcinée, laisse comme résidu du chlorure cobalteux.

Cyanure cobalteux, CoGy. On l'obtient en précipitant l'acétate cobalteux par un courant de cyanide hydrique. Précipité rouge brun, qui perd 3 éq. d'eau à 250° et devient bleu. Il est soluble à chaud dans le cyanure potassique et dégage de l'hydrogène; il se forme alors  $3KGy + Co^2Gy^3$  qui donne des cristaux jaune pâle, isomorphes avec le cyanoferrate potassique.

Arséniure cobalteux, CoAs. C'est le minerai de cobalt le plus répandu, Cobalt arsenical. Blanc d'étain, fréquemment cristallisé. Un aume minerai de cobalt, qu'on extrait également des mines, est le Cobalt gris  $\cos^2 + \cos^2$ , qui se présente sous forme des cristaux blanc d'argent rougeâtre et très-brillants.

Pour obtenir, à l'aide du minerai de cobalt, du cobalt métallique pur, on suit les mêmes procédés que ceux que nous avons indiqués pour la purification du nickel, à l'exception qu'on emploie de l'oxalate ammonique contenant un excès d'ammoniaque, au lieu d'acide oxalique pur. On peut aussi utiliser pour cette extraction la formation du composé ammonique rouge carmin dont nous avons parlé plus haut, et la précipitation des sels de cobalt par le nitrite potassique à l'état de nitrite cobalto-potassique jaune,  $\ddot{G}O\ddot{N}^2 + 3\ddot{K}\ddot{N} + 2$  aq.

L'emploi des minerais de cobalt pour la préparation du smalt date du XVI<sup>e</sup> siècle.

Brandt obtint le cobalt métallique en 1733.

## 4. MANGANÈSE.

**Etat naturel.** Jamais natif; très-rare à l'état de sulfure; le plus fréquemment oxydé; très-répandu sous cette dernière forme.

**Préparation.** — Pour l'obtenir, on calcine un mélange d'hyperoxyde manganique naturel et de chlorure ammonique à la chaleur rouge, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches; on reprend par

## MANGANÈSE.

l'eau le résidu qui renferme du chlorure manganeux, de la magnésie. de la chaux et des oxydes des autres métaux altérables; on ajoute de l'acide nitrique à la dissolution et on porte le tout à l'ébullition dans un vase de verre ou de porcelaine, en le maintenant à cette température jusqu'à ce que le nitrate argentique n'occasionne plus dans ce liquide. fortement acidulé par l'acide nitrique, aucun précipité. On évapore alors à siccité dans un creuset de platine et l'on calcine au bain de sable jusqu'à réduction du nitrate en hyperoxyde ; il est préférable de calciner plutôt moins que plus. On reprend alors le résidu par l'acide nitrique concentré et bouillant qui dissout tous les oxydes excepté MnO<sup>2</sup>, on lave plusieurs fois et on décante. On calcine l'hyperoxyde obtenu pour le transformer en Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, que l'on mélange ensuite avec du charbon de sucre en quantité insuffisante pour amener la réduction de tout l'oxyde. A cet effet on introduit le mélange dans un creuset de chaux. on le tasse soigneusement et l'on place ce creuset dans un autre de même matière qu'on chauffe à un violent feu de forge. Tout le manganèse doit être réuni, dans cette opération, en un seul culot. La scorie qui nage sur le métal, est du manganate calcique, M<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. CaO, de couleur violette, et le manganèse obtenu est chimiquement pur. Il ne saurait renfermer de carbone, puisqu'on a employé un excès d'oxyde, il ne peut pas renfermer non plus d'oxyde, puisque la chaux en a transformé l'excès non réduit en manganate calcique.

**Propriétés.** — Métal gris blanchâtre, peu brillant, dur, cassant; p. s. 8,0; presqu'aussi infusible que le platine; s'oxydant à l'air et dans l'eau en dégageant de l'hydrogène et se délitant en une poudre noire verdâtre.

OXYDES.— Le manganèse a 5 degrés d'oxydation; l'oxyde manganeux, l'oxyde manganique, l'hyperoxyde manganique, l'acide manganique et l'acide hypermanganique, dans lesquels les quantités d'oxygène sont dans le rapport suivant :  $1 : 1 : \frac{1}{2} : 2 : 3 : 3 : \frac{1}{2}$ .

a) Oxyde manganeux, Mn. On l'obtient par la calcination dans l'hydrogène de l'hydrate manganique ou de l'hyperoxyde manganique cristallisé; il donne, dans le dernier cas, des cristaux pseudomorphes vert clair. Il s'enflamme lorsqu'on le chauffe dans l'air et passe à l'état

## 206

Digitized by Google -

## MANGANÈSE.

d'oxyde manganoso-manganique brun. C'est la base des sels manganeux desquels il est précipité par la potasse à l'état d'hydrate blanc, qui se transforme promptement à l'air en hydrate manganique brun noir.

Les sels manganeux ont pour la plupart une couleur rose pâle. Leurs dissolutions donnent avec les carbonates, les phosphates et les oxalates alcalins, un précipité blanc; il est rose pâle, avec le cyanoferrite potassique; couleur de chair brunissant à l'air, avec le sulfhydrate ammoniaque. Le sulfide hydrique ne les précipite pas. Les hypochlorites en précipitent de l'hyperoxyde hydraté brun noirâtre.

Sulfate manganeux, MnS. Le procédé le plus simple pour l'obtenir, consiste à chauffer de l'hyperoxyde manganique avec de l'acide sulfurique concentré, à calciner légèrement le produit et à le dissoudre dans l'eau. Suivant la température, il cristallise avec 7 ou avec 5 éq. d'eau et donne des cristaux roses ou des cristaux incolores ; avec 7 éq., les cristaux sont isomorphes avec ceux du vitriol de fer, avec 5 ils le sont avec ceux du vitriol de cuivre. En chauffant une dissolution concentrée de sulfate, on obtient un sel anhydre insoluble qui s'en sépare.

Carbonate manganeux, Mn C. On l'obtient par précipitation; c'est une poudre blanche qui brunit à l'air. On le trouve dans la nature cristallisé en rhomboèdres, fréquemment uni aux cristaux des carbonates isomorphes de chaux, de magnésie et d'oxyde ferreux.

b) Oxyde manganique, Mn<sup>2</sup>. Minéral noir, cristallisé, Braunite. Base faible; soluble sans décomposition dans peu d'acides seulement. L'oxyde manganique hydraté constitue un minéral (la Manganite), en cristaux gris de fer foncé. Il donne une poudre brune.

Oxyde manganoso-manganique, Mn Mn<sup>2</sup>. Minéral cristallisé en octaèdres réguliers, noirs, brillants (*Hausmannite*). Obtenu artificiellement, c'est une poudre brune. On le prépare en calcinant l'hyperoxyde manganique, ou le carbonate manganeux, au contact de l'air. — Il communique au verre la couleur de l'améthiste.

c) Hyperoxyde manganique, Mn. Manganèse du commerce; c'est le minerai le plus commun; gris d'acier, cristaux brillants, en masses

-

# MANGANÈSE.

cristallines. Il renferme 36,64 p. 0/0 d'oxygène. Au rouge naissant, il en perd  $\frac{1}{4}$  ou 9 p. 0/0 et se transforme en oxyde manganique, au rouge intense,  $\frac{1}{5}$  ou 12 p. 0/0 et passe à l'état d'oxyde manganoso-manganique. Porté au rouge dans l'hydrogène, ou chauffé avec de l'acide sulfurique, il perd  $\frac{1}{2}$  ou 18 p. 0/0 d'oxygène et donne de l'oxyde manganeux pur, ou du sulfate manganeux. — On l'extrait des mines et on l'emploie pour la préparation de l'oxygène, du chlore, dans la fabrication du verre, et comme couleur dans celle de la porcelaine et des vernis.

d) Acide manganique Mn. Si l'on fond ensemble parties égales d'hydrate potassique et d'hyperoxyde manganique finement pulvérisé, on obtient une masse noire (caméléon minéral) donnant avec l'eau une dissolution d'un vert foncé qui, au contact de l'air, passe bientôt au bleu, au violet et au rouge pourpre. La dissolution verte renferme du manganate potassique qu'on obtient en cristaux verts isomorphes avec ceux du sulfate. En raison de la facilité avec laquelle il se décompose, l'acide manganique n'a pas pu encore être isolé.

e) Acide hypermanganique, Mn<sup>2</sup>. La solution rouge du caméléon minéral renferme de l'hypermanganate potassique. Il se présente sous forme de cristaux rouge foncé, isomorphes de l'hyperchlorate potassique; il se dissout dans l'eau en lui communiquant une teinte rouge pourpre foncée. On le prépare en dissolvant le manganate potassique dans l'eau ou en laissant exposée à l'air une dissolution verte de caméléon minéral, en la chauffant ou en la mélangeant avec un acide étendu, auquel cas il se sépare de d'hyperoxyde manganique hydraté brun. Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à chauffer au rouge naissant un mélange intime de :

- 5 p. Hydrate potassique,
- $3\frac{1}{2}$  Chlorate potassique,
- 4 Hyperoxyde manganique;

à faire bouillir ensuite la masse avec beaucoup d'eau, et à laisser cristalliser l'hypermanganate potassique. La solution d'hypermanganate pur dans l'eau est d'un rouge magnifique. Si l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur de l'hypermanganate potassique, l'acide mis en liberté se décompose, avec production de lumière et de chaleur, en oxyde brun

209

floconneux et en oxygène. Il se décompose également avec facilité en présence des substances organiques, aussi ne peut-il être filtré, pas plus que ses sels et que les manganates, sur des filtres en papier. L'acide sulfureux le décolore instantanément en le transformant en sulfate manganeux.

Sulfure manganeux, MnS. On l'obtient en pseudomorphoses demimétalliques d'un noir verdâtre, en chauffant les cristaux de manganite ou d'hyperoxyde manganique dans la vapeur du sulfide carbonique. Il constitue un minéral connu sous le nom de Manganèse sulfuré. On l'obtient sous forme de poudre verte, en chauffant l'hyperoxyde manganique avec du soufre. Précipité d'une dissolution d'un sel manganeux par un sulfure alcalin, il est couleur de chair et s'oxyde très-promptement à l'air en passant à l'état d'hydrate manganique brun.

MnS<sup>2</sup>, minéral cristallisé en octaèdres brun noir, Haüerite.

Chlorure manganeux, MnGl. Masse d'un rose clair, cristalline, fusible à la chaleur rouge. Déliquescent; très-soluble dans l'eau, d'où il se sépare sous forme de cristaux roses, unis à 4 éq. d'eau. On l'obtient en dissolvant l'hyperoxyde manganique dans le chloride hydrique, d'où il dégage du chlore. Pour l'obtenir pur, on prépare le chlorure manganoso-ammonique qu'on sèche, et que l'on chauffe ensuite dans un ballon de verre. Le chlorure ammonique se sublime et laisse au fond du vase le chlorure manganeux pur sous forme de masse d'un blanc rosé, cristallisée en feuillets micacés très-flexibles.

Depuis les temps les plus anciens l'hyperoxyde manganique est employé pour la décoloration du verre.

En 1774, Scheele y a reconnu l'oxyde d'un nouveau métal. Gahn, en 1780, est le premier qui ait réduit le métal.

### 5-7. CÉRIUM, LANTHANE, DIDYME.

**Etat naturel.** — Très-rare, toujours uni à quelques autres minéraux rares; surtout à l'état d'oxyde, principalemont dans la cérite (Silicate).

Les propriétés de ces trois métaux sont tellement analogues, que l'on

2

n'est pas parvenu jusqu'ici à les séparer complétement l'un de l'autre. Ce qu'on considérait autrefois comme oxyde cérique brun est un mélange d'oxydes de ces trois métaux. Il se dissout dans le chloride hydrique en dégageant du chlore. Le sulfate potassique précipite les trois métaux de la dissolution à l'état de sels doubles, blancs, cristallins. Le sulfate potassique précipite de la dissolution jaune de cet oxyde dans l'acide sulfurique un sel double, jaune-citron.

L'oxyde cérique a été découvert en 1803 par Berzélius et Hisinger, et en même temps par Klaproth. Le lanthane et le didyme l'ont été en 1839 et en 1842, par Mosander.

#### 8. ZINC.

**Etat naturel.** — Principalement à l'état de carbonate (*Calamine*) ou de sulfure (*Zinc sulfuré*).

Extraction en grand. — Par la distillation de la calamine grillée et mélangée de charbon en poudre, ou par celle du sulfure grillé dans des vases en argile faisant l'office de cornues (mouffles ou tubes).

**Propriétés.**— Blanc bleuâtre, très-brillant, d'une texture lamelleuse, se rompant sous de forts coups de marteau. Chauffé à 100°, il devient complétement malléable, et se laisse laminer en feuilles et étirer en fils; p. s. 6,8; il fond à 360°, et bout à la chaleur blanche; il peut donc être distillé.

Oxyde zincique, Zn. C'est le seul degré d'oxydation du zinc. Poudre blanche, passant au jaune quand on la chauffe. Il se trouve fréquemment en cristaux brillants, jaune pâle, sur les murs des hauts fourneaux. Le zinc poli devient gris à l'air; il en est de même lorsqu'on le fond lentement. A la chaleur rouge, ou au contact des acides, il décompose facilement l'eau; il se forme alors de l'oxyde zincique; ce métal est soluble dans la plupart des acides. Il est également soluble dans une solution chaude de potasse, en dégageant de l'hydrogène, notamment au contact du fer. Chauffé à l'air jusqu'à ce qu'il entre en fusion, le zinc s'enflamme et se transforme, en brûlant avec une flamme blanche éclatante, en oxyde blanc floconneux (*Fleurs de zinc*). On l'emploie à cet état, comme matière colorante.



Quand on fait passer sur l'oxyde zincique, fortement chauffé dans un tube, un courant lent d'hydrogène, on trouve sur les parties encore chaudes du tube de l'oxyde sublimé d'un aspect magnifique, qui ressemble beaucoup à l'oxyde cristallisé et dans lequel on reconnaît parfaitement les pointements rhomboédriques du zinc oxydé. Si le courant est assez lent, on ne trouve pas traces de zinc réduit; si, au contraire, le courant est très-rapide, la presque totalité du zinc est réduite, cependant on voit encore dans la portion sublimée un peu d'oxyde zincique. — Cela tient à ce que le zinc qui se réduit dans un courant d'hydrogène et qui est entraîné par le courant de vapeur d'eau décompose l'eau de nouveau et repasse à l'état d'oxyde. Dans le courant rapide, le métal est entraîné hors du point où l'opération inverse peut s'effectuer. On peut faire les mêmes expériences en employant comme réducteur l'oxyde carbonique et même le gaz des marais.

Sulfure zincique, ZnS. A l'état natif, il constitue le Zinc sulfuré qui se présente sous forme de cristaux brillants, transparents, dont la couleur varie du jaune au rouge, au brun et au noir. On ne l'obtient pas facilement par la combinaison immédiate de ses éléments. On le prépare en réduisant le sulfate; il forme alors une poudre jaune pâle. Il est très-difficilement fusible et peu oxydable.

#### SELS DE ZINC.

Incolores, d'une saveur métallique, repoussante et qui provoque les vomissements. Ils sont isomorphes avec les sels magnésiques, ferreux, nickéleux et cobalteux. Les alcalis caustiques en précipitent de l'oxyde zincique hydraté, blanc et soluble dans un excès de réactif. Ceux qui sont unis à un acide énergique ne sont pas précipités par le sulfide hydrique, mais les sulfures alcalins en précipitent du sulfure zincique blanc. Le zinc n'est réduit de ses dissolutions à l'état métallique que par un courant électrique.

Chlorure zincique, ZnGl. La limaille de zinc, chauffée dans le chlore, y brûle en lançant des étincelles. Le chlorure zincique est gris, transparent, fusible à 250°, volatil à la température rouge et déliques-

#### SELS DE ZINC.

cent à l'air. Le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à dissoudre du zinc dans le chloride hydrique.

Iodure zincique, ZnI. L'iode et le zinc s'unissent facilement. L'iodure zincique est très-fusible, incolore; il se sublime en cristaux brillants et déliquescents. On l'obtient en dissolution en plaçant du zinc et de l'iode dans de l'eau.

Cyanure zincique, ZnGy. Poudre blanche insoluble; on l'obtient en précipitant l'acétate zincique par le cyanide hydrique libre. Il forme avec les autres cyanures des sels doubles; il est donc soluble dans le cyanure potassique, et il se sépare de cette dissolution, un composé incolore et cristallisable.

Sulfate zincique, vitriol blanc,  $2n\ddot{S} + 7$  aq. Grands cristaux transparents, très-solubles dans l'eau, et qui fondent lorsqu'on les chauffe, en perdant, un peu au-dessus de 100°, 6 at. d'eau. On obtient le sel cristallisé avec cette quantité d'eau, lorsqu'on opère la cristallisation du vitriol de zinc à 30°. On l'obtient en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique étendu. On le prépare en grand par le grillage et la lixiviation des minerais de zinc sulfuré, mais alors il est toujours très-impur.

Sulfite zincique,  $Zn\ddot{S} + 2aq$ . Petits cristaux, peu solubles.

Hyposulfite zincique, ZnS. Le zinc se dissout facilement, sans dégagement de gaz, dans une solution aqueuse d'acide sulfureux, il se forme alors du sulfite et de l'hyposulfite zinciques. Le premier cristallise, et le second reste en dissolution. Par évaporation, il se décompose en sulfure et en trithionate zinciques.

Carbonate zincique, ŻnC, natif et cristallisé à l'état de calamine. Celui qu'on obtient en précipitant un sel zincique par un carbonate alcalin est blanc et pulvérulent; c'est une combinaison de carbonate zincique neutre et d'oxyde zincique hydraté.

Le silicate zincique,  $Zn^3Si + 2$  aq., est un minéral cristallisé (Zinc silicaté).

Le zinc a été extrait en Europe, pour la première fois, vers le

#### CADMIUM.

milieu du siècle précédent, quoique ce métal fût déjà connu depuis longtemps, et que la calamine ait été employée dans le moyen âge à la préparation du laiton.

#### 9. CADMIUM.

Etat naturel.— Très-rare; jusqu'à ce jour il n'existe guère que mêlé aux minerais de zinc. On en obtient de petites quantités, comme produit secondaire, dans l'extraction du zinc.

**Propriétés.** — Il ressemble au zinc, mais il est plus blanc, plus mou et complétement malléable à froid; p. s. 8,6. Il crie lorsqu'on le courbe; chauffé dans l'air, il brûle en se transformant en oxyde. Très-fusible et bien plus volatil que le zinc.

Oxyde cadmique, Cd. C'est le seul degré d'oxydation du cadmium. Il est brun; exposé à l'air, il en attire l'acide carbonique et devient blanc. Ses sels sont incolores. Le zinc réduit le cadmium à l'état métallique dans ses dissolutions. Les alcalis en précipitent de l'oxyde hydraté blanc, insoluble dans la potasse caustique; et le sulfide hydrique y donne un précipité, jaune orange, de sulfure cadmique.

Sulfure cadmique, CdS. C'est la combinaison de cadmium la plus remarquable, par sa belle couleur jaune; c'est également celle que les peintres emploient comme la plus solide; il se présente à l'état natif dans un minéral cristallisé (*Greenockite*).

Le chlorure cadmique, CdGl, est très-fusible, volatil; il se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'un éclat nacré; il est trèssoluble dans l'eau.

L'iodure cadmique, CdI, est très-fusible, il forme de grands cristaux, d'un éclat nacré, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau.

Le cyanure cadmique, CdGy, est blanc, insoluble dans l'eau. Il forme avec le cyanure potassique un cyanure double qui cristallise en octaèdres; isomorphe avec le sel double zincique correspondant. Le sulfide hydrique en précipite tout le cadmium.

Découvert en 1818, en même temps par Stromeyer et par Hermann.

# III. GROUPE DES MÉTAUX.

## 1. PLOMB.

Etat naturel. — Surtout à l'état de sulfure (Galène), quelquefois à celui d'oxyde, combiné à beaucoup d'acides.

Extraction du plomb de la galène. — On grille le minerai et l'on obtient ainsi un mélange d'oxyde plombique, de sulfate et d'une certaine quantité de sulfure qui ne s'est pas transformé. On fond ce mélange à une haute température dans des fourneaux à réverbères, et les trois éléments du mélange se décomposent réciproquement en acide sulfureux et en plomb métallique qui fond et se rassemble sur la sole du four. La gangue entre en fusion et constitue la *scorie*. On grille de nouveau et l'on fond le sulfure (*Pierre de plomb*) qui n'a pas été décomposé. Un autre procédé consiste à fondre avec du fer, dans un fourneau à réverbère, la galène non grillée. On obtient ainsi du plomb, du sulfure ferreux et des scories.

On oxyde dans des *fourneaux de coupellation* le plomb aurifère et argentifère, ce qui donne de l'or et de l'argent isolés. L'oxyde plombique obtenu (*Litharge*) est de nouveau fondu et réduit par le charbon (affinage des mattes).

**Propriétés.** — Métal gris bleu, très-brillant, très-mou, teignant les corps qu'il touche. On peut le laminer en feuilles excessivement minces, mais, en raison de son peu de tenacité, on ne peut pas l'étirer en fils fins ; p. s. 11,4. Il fond à 335°, et se volatilise au rouge blanc.

OXYDES. — Le plomb a quatre oxydes : un sous-oxyde, un oxyde basique, un sesquioxyde et un hyperoxyde. — Le plomb se ternit promptement à l'air; lorsqu'on le fond, il se recouvre d'une pellicule grisâtre et se transforme peu à peu en une poudre gris jaunâtre, cendres de plomb, qui est un mélange de sous-oxyde et d'oxyde plombiques et qui chauffé pendant longtemps passe tout entier à l'état d'oxyde jaune. Le plomb ne décompose pas l'eau, mais il s'y oxyde lorsqu'elle est au contact de l'air et peut même se dissoudre en petite quantité dans l'eau pure; il est très-soluble dans l'acide nitrique, et insoluble dans l'acide sulfurique.

#### PLOMB.

Les oxydes de plomb sont facilement réduits par le charbon et par l'hydrogène.

a) Sous-oxyde plombique, Pb<sup>2</sup>O; poudre noirâtre, facilement combustible. On l'obtient en chauffant l'oxalate plombique à 300°, à l'abri du contact de l'air. Les acides le décomposent en plomb et en oxyde plombique.

b) Oxyde plombique, Pb. Poudre jaune et lourde, fusible au rouge, donnant par le refroidissement une masse pesante, lamelleuse, rougeâtre ou jaune. On l'obtient en grand sous cette forme, mais sali par de l'acide silicique, de l'oxyde cuivrique, etc. Il porte alors le nom de *litharge*; à l'état pulvérulent on le connaît sous le nom de *massicot*; on le prépare en fondant du plomb à une douce chaleur au contact de l'air, ou bien en calcinant, à un feu modéré, le carbonate ou le nitrate plombiques.

L'oxyde plombique hydraté est blanc; on l'obtient en précipitant l'acétate plombique par un petit excès de carbonate sodique et en lavant soigneusement le précipité. Il est soluble dans un excès d'alcali caustique, ou d'hydrate calcique. Chauffé, il devient anhydre et cristallin.

b) Sesquioxyde, Pb. Poudre jaune rougeâtre; il ne se combine pas avec les acides, mais se décompose en leur présence en oxyde soluble et en hyperoxyde insoluble. On l'obtient par le mélange d'hypochlorite sodique avec une dissolution froide d'oxyde plombique dans la potasse.

Le minium,  $Pb + \ddot{P}$ , est une combinaison des deux oxydes précédents. Poudre lourde, d'un rouge vif; on l'obtient en grand par la calcination soutenue, mais modérée, au contact de l'air, de l'oxyde plombique lavé. Il se décompose à une haute température, comme le sesquioxyde, en oxyde et en oxygène et par l'action de l'acide nitrique en nitrate plombique et en peroxyde brun. On l'emploie comme couleur.

c) Hyperoxyde plombique. Pb. Poudre d'un brun foncé; on l'obtient en faisant réagir l'acide nitrique sur le minium. Il se dépose, en masses compactes d'un brun noir, au pôle positif lorsqu'on décompose par la

## SELS DE PLOMB.

pile une dissolution de nitrate plombique. Il subit au rouge une transformation semblable à celle du minium; il s'enflamme lorsqu'on le pulvérise avec du soufre; il devient incandescent dans l'acide sulfureux gazeux et se transforme en sulfate plombique blanc; avec le chloride hydrique il produit du chlorure plombique, de l'eau et du chlore.

Sulfure plombique, PbS. Il constitue le minéral connu sous le nom de Galène, d'un gris de plomb foncé, très-brillant; il cristallise en cubes clivables dans le sens de leurs faces; p. s. 7,585. Il est beaucoup moins fusible que le plomb et cristallise par le refroidissement. On l'obtient en chauffant du soufre avec du plomb, ou, sous forme de précipité noir, lorsqu'on traite un sel plombique par le sulfide hydrique. Il se transforme en sulfate plombique, au contact de l'acide nitrique concentré. Calciné avec de l'oxyde plombique, il se décompose en sulfate plombique, en acide sulfureux et en plomb métallique; chauffé avec le chloride hydrique concentré, il donne du chlorure plombique et du sulfide hydrique.

Séléniure plombique, PbSe. Il a la plus grande analogie avec le sulfure. Il constitue le minerai de sélénium le plus répandu.

Antimoniure plombique. Des poids égaux de plomb et d'antimoine fondus ensemble donnent une masse lamelleuse et cassante.

Les caractères d'imprimerie sont formés de :

Antimoine 1 partie; Plomb 3 à 4 parties.

#### SELS DE PLOMB.

La plupart incolores; les sels solubles ont une saveur douce et astringente; ils sont précipités : par l'acide sulfurique et les sulfates en blanc; par les alcalis caustiques, les carbonates, les oxalates et les phosphates alcalins également en blanc; par l'iodure potassique en jaune; par le chlorure sodique en blanc; par le sulfide hydrique en noir; le zinc, réduit le métal en écailles brillantes (*arbre de Saturne*). Les sels plombiques sont vénéneux et occasionnent une maladie particulière, la colique de plomb.

Chlorure plombique, PbGl. Il cristallise en aiguilles blanches et brillantes; il fond facilement en une masse blanche, transparente, dure. Il est très-peu soluble dans l'eau; on l'obtient sous forme de précipité épais et cristallin, lorsqu'on mêle une dissolution d'un sel plombique à du chloride hydrique ou à une solution de sel de cuisine.

L'oxychlorure plombique constitue une masse jaune fondue, lourde, cristalline et connue comme couleur sous le nom de Jaune de Cassel ou Jaune minéral. On l'obtient en chauffant ensemble 1 p. de sel ammoniac et 4 p. de minium.

Bromure plombique, PbBr, analogue au chlorure.

Iodure plombique, PbI. Poudre d'un beau jaune, à peine soluble dans l'eau froide. Il cristallise d'une dissolution bouillante, en écailles brillantes d'un jaune d'or. On peut l'obtenir parfaitement cristallisé, en plaçant une lame de plomb dans de l'iodide hydrique exposé au contact de l'air; il est alors jaunâtre, cubique et transparent.

Fluorure plombique, PbF. Poudre blanche, très-fusible.

Cyanure plombique, PbGy et cyanoferrite plombique, 2PbGy + FeGy, poudres blanches.

Sulfate plombique, PbS. Minéral en cristaux incolores (Plomb sulfaté); le sulfate artificiel est une poudre blanche, insoluble, fusible sans décomposition. Chauffé lentement avec un poids atomique égal de charbon, il est réduit en plomb métallique; il se dégage alors de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Fondu avec du cyanure potassique, il est complétement ramené à l'état de plomb métallique. On l'obtient, comme produit secondaire, dans la préparation de l'acétate aluminique.

L'hyposulfate plombique,  $\dot{P}b\ddot{S} + 4$  aq., est très-soluble et cristallisable.

Le séléniate plombique, PbSe, est tout à fait analogue au sulfate.

Nitrate plombique, PbN. Cristaux octaèdriques, anhydres, incolores, pour la plupart opaques; solubles dans l'eau, insolubles dans

217

#### SELS DE PLOMB.

l'acide nitrique. Cet acide forme encore avec l'oxyde plombique plusieurs sels basiques, tels que ceux qu'on obtient en précipitant une dissolution de sel neutre par l'ammoniaque.

Hyponitrate plombique,  $\dot{P}b^2\ddot{N} + 4$  aq. (=  $\dot{P}b^2\ddot{N} + \dot{P}b^2\ddot{N}$ ?). Lamelles cristallines jaunes, brillantes, à peine solubles dans l'eau. Il se produit lorsqu'on chauffe à 70° une dissolution de 100 p. de nitrate plombique avec 63 p. de plomb, jusqu'à ce que le liquide devienne jaune. Dans d'autres proportions et à d'autres températures, il se produit un nitrate jaune-orange, qui renferme plus de base, ou un nitrite basique, couleur de chair.

Phosphate plombique,  $\dot{P}b^{3}\ddot{P}$ . On l'obtient en précipitant l'acétate plombique par le c) phosphate sodique. Précipité blanc; il fond sur le charbon;  $\frac{1}{3}$  du plomb est réduit et il reste une masse cristallisée par e refroidissement, 2PbO.PO<sup>5</sup>. Les variétés minérales cristallines des pyromorphites qu'on rencontre dans la nature (minerai de plomb vert et brun), sont des combinaisons de chlorure plombique et de phosphate (ou d'arséniate) plombique PbGl + 3Pb<sup>3</sup> $\ddot{P}$ .

Silicate plombique. L'acide silicique et l'oxyde plombique mélangés l'un avec l'autre en diverses proportions, fondent facilement et donnent des verreş jaunes et pesants. L'oxyde plombique en fusion dissout les creusets d'argile. Le silicate plombique est un élément constitutif du cristal et du flintglas (V. p. 155), du vernis de la faïence et des poteries ordinaires. Le borate plombique donne en fondant un verre amorphe analogue.

Carbonate plombique. PbC. Natif et cristallisé, blanc de plomb; celui qu'on obtient par précipitation est une poudre lourde, blanche, insoluble dans l'eau. Le blanc de plomb ordinairement employé pour préparer la couleur blanche est représenté par la formule  $\dot{P}b\dot{H} + 2$  ou  $3\dot{P}b\ddot{C}$ . On l'obtient en grand :

a) En soumettant à l'action simultanée de vapeurs de vinaigre, d'air et d'acide carbonique, des feuilles de plomb roulées et placées dans des vases couverts.

b) En faisant passer un courant d'acide carbonique dans une dissolu-

#### BISMUTH.

tion d'acétate plombique basique. — Le blanc de plomb ordinaire du commerce est le plus souvent mélangé de spath pesant ou de craie.

Oxalate plombique, PbG, poudre blanche insoluble. On l'obtient en précipitant les sels de plomb par l'acide oxalique (V. Sous-oxyde).

Sulfantimonite plombique, Pb<sup>s</sup>b. Minéral (Zinkénite) qu'on trouve dans la nature en cristaux brillants, d'un gris d'acier.

Le plomb forme des alliages avec plusieurs métaux.

Connu depuis les temps les plus anciens.

#### 2. BISMUTH.

**Etat naturel.** — Très-peu répandu; la plupart du temps natif; quelquefois aussi à l'état de sulfure.

Extraction en grand. — En séparant par fusion, à une chaleur modérée, le bismuth natif de sa gangue.

**Propriétés.** — Blanc avec reflet rougeâtre, d'une structure lamclleuse, cristalline. Il cristallise en rhomboèdres, il est peu dur, cassant; p. s. 9,799; il fond à 264° et se volatilise à la chaleur blanche. Le bismuth a un oxyde, un sesquioxyde et un acide.

a) Oxyde bismuthique, Bi. Poudre d'un gris noirâtre, cristalline, qui se peroxyde très-facilement et se décompose, au contact des acides, en métal et en sesquioxyde. Il se produit, lorsqu'on verse dans de la potasse caustique en excès le mélange d'une dissolution de chlorures bismuthique et stanneux.

b) Sesquioxyde bismuthique, Bi. On l'obtient en fondant le métal à l'air. On le prépare plus aisément en calcinant le nitrate basique. Poudre jaune, fusible en une masse pesante et de la même couleur.
Il est facilement réduit par le charbon. Base salifiable faible; il se produit lorsqu'on dissout le métal dans l'acide nitrique.

Les sels bismuthiques sont incolores et la plupart sont décomposés par l'eau en un sel basique insoluble, pulvérulent, qui se précipite, et en un sel acide qui reste en dissolution; par ex. le nitrate qui donne de

#### CUIVRE.

beaux cristaux et dont les dissolutions laissent précipiter, par l'addition d'eau, un sel basique blanc cristallin, le *Magistère de bismuth*. Le bismuth est réduit à l'état métallique par le zinc; il est précipité à l'état de sulfure noir par le sulfide hydrique et à l'état d'hydrate blanc par les alcalis caustiques.

c) L'acide bismuthique, Bi, se produit lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un mélange d'une dissolution très-concentrée de potasse et d'hydrate bismuthique obtenu en précipitant le nitrate par un excès de potasse caustique. L'acide bismuthique rouge foncé, qui résulte de cette opération, est débarrassé de l'acide chloreux et de l'oxyde bismuthique par l'acide nitrique. Poudre rouge, insoluble dans l'eau, décomposable au rouge, dégageant du chlore au contact du chloride hydrique. La dissolution de bismuthate potassique est rouge. L'acide bismuthique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde bismuthique pour former des composés bruns et rouges.

Sulfure bismuthique, BiS<sup>5</sup>, très-cristallin, gris de plomb clair, constitue le minerai de Bismuth sulfuré cristallisé.

Tellurure bismuthique, BiTe<sup>3</sup>. Il forme un minéral rare, en cristaux gris de plomb, la Tétradymite.

Chlorure bismuthique, BiGl<sup>5</sup>. Le bismuth brûle à la température ordinaire dans le chlore et se transforme en chlorure bismuthique gris blanchâtre, très-fusible et volatil.

On emploie le bismuth pour souder et pour préparer des alliages très-fusibles.

2 p. de bismuth, 1 p. de plomb et 1 p. d'étain donnent un alliage si fusible qu'il fond déjà dans l'eau bouillante.

Connu depuis le XVI<sup>e</sup> siècle.

#### **3. CUIVRE.**

Etat naturel. — Assez commun; natif, oxydé, combiné aux acides; le plus souvent à l'état de sulfure, tantôt isolé, tantôt uni à d'autres

Digitized by Google

#### CUIVRE.

sulfures métalliques. Le minerai de cuivre le plus répandu est la pyrite de cuivre (Sulfure de cuivre et de fer).

Extraction du cuivre de ses minerais sulfurés. — On grille d'abord les minerais; on les fond ensuite avec un fondant quartzeux; le fer oxydé forme alors une scorie avec l'acide silicique, et l'on obtient un sulfure de cuivre plus riche en métal que le premier, c'est la *matte cuivreuse*. On grille de nouveau cette matte et l'on fond la masse oxydée avec du charbon et un fondant siliceux. On obtient alors le *cuivre noir*, qui est du cuivre mélangé à une petite quantité de soufre, de fer et d'autres métaux.

On soumet enfin ce dernier à une purification (affinage) en le maintenant en fusion pendant longtemps sous l'action de soufflets. Le cuivre est coupé en gâteaux à mesure qu'il se solidifie (*Rosette*).

**Propriétés.** — Brun rougeâtre clair, très-brillant, il cristallise en cubes; très-malléable et en même temps très-résistant; on peut l'étirer en fils très-fins et le marteler en plaques très-minces.

Densité du	cuivre	fondu.	•	•	•	•	•	•	•	8,788
		forgé .	•	•	•	•	•	•	•	8,878

Il fond au blanc naissant. Il se revêt, lorsqu'on le chauffe à l'air, d'une couche brune ou noire d'hypoxyde ou d'oxyde et formée d'écailles qui se séparent (*Battitures de cuivre*); il se recouvre à l'air humide de carbonate vert (*Vert de gris*). Il ne décompose pas l'eau, aussi est-il insoluble dans l'acide sulfurique étendu, mais il décompose, surtout en présence du platine, le chloride hydrique; il se dégage alors de l'hydrogène et il y a formation de chlorure. Il est très-soluble dans l'acide nitrique, et, au contact de l'air, dans l'ammoniaque, à laquelle il communique une couleur bleue.

#### COMBINAISONS DU CUIVRE.

**Qxydes.** — Le cuivre a trois oxydes, savoir : un hypoxyde, un oxyde et un acide ; les oxydes ne sont réductibles à aucune température quand ils sont seuls, mais ils sont facilement réduits par le charbon ou par l'hydrogène.

a) Hypoxyde cuivreux, Gu. Natif, à l'état d'octaèdres rouges transpa-



## CUIVRE.

rents, ou de masses dures d'un brun rouge (*Cuivre oxydé rouge*). On l'obtient en fondant le chlorure cuivreux avec le carbonate sodique et en dissolvant le sel de cuisine qui s'est formé; l'hypoxyde reste alors sous forme d'une belle poudre brun rouge. On l'obtient encore avec une plus belle coloration, en dissolvant du sucre dans du sulfate cuivrique, ajoutant un excès de potasse caustique et portant promptement le mélange à l'ébullition. Sous l'influence des acides étendus, l'hypoxyde cuivreux est décomposé en cuivre métallique et en oxyde cuivrique soluble. Son hydrate, obtenu par la décomposition du chlorure blanc par la potasse, est jaune-citron et bleuit promptement à l'air. — L'hypoxyde cuivreux colore le verre en rouge sang.

b) Oxyde cuivrique, Gu. Poudre noire; il se trouve également dans la nature en masses solides noires. On l'obtient :

a) En portant au rouge, au contact de l'air, de la tournure de cuivre ;

b) En dissolvant du cuivre dans l'acide nitrique et en calcinant le sel;

c) En calcinant le carbonate cuivrique.

C'est une base plus énergique que l'hypoxyde cuivreux.

La potasse caustique occasionne dans ses dissolutions un précipité d'hydrate bleu, qui perd déjà dans l'eau en ébullition 3/4 de son eau d'hydratation et passe au brun noir. On emploie cet hydrate comme couleur bleue. — L'oxyde cuivrique donne au verre une teinte verte.

c) Acide cuivrique Gu. On ne peut pas le préparer à l'état d'isolement, mais seulement combiné aux bases avec lesquelles il forme des sels très-peu stables et rouge foncé. On l'obtient en faisant agir un hypochlorite alcalin sur l'oxyde cuivrique hydraté.

Sulfure cuivreux, Gu. Correspondant à l'oxyde cuivreux; on le trouve cristallisé dans la nature (*Chalkosine*); on le prépare en fondant du cuivre avec du soufre, la combinaison s'effectue avec dégagement de lumière et de chaleur. Gris de plomb foncé, tendre et très-fusible. Il forme avec le sulfure de fer un composé qui a pour formule  $Cu^2S + Fe^2S^3$ , c'est la *Pyrite cuivreuse*, jaune-laiton. Le précipité noir que produit le sulfide hydrique dans les sels cuivriques est CuS; chauffé, ce précipité se transforme en Cu<sup>2</sup>S.

:

## SELS DE CUIVRE.

Nitrure cuivreux, Cu<sup>®</sup>N. On l'obtient en chauffant de l'oxyde cuivrique dans un courant de gaz ammoniac à une température qui ne doit pas dépasser 250°. Poudre noire qui se décompose à 300°, avec dégage-. ment de lumière et de chaleur, en nitrogène et en cuivre.

Phosphure cuivrique, Cu<sup>6</sup>P?. Couleur d'acier brillant, très-susceptible de poli, cassant, très-dur, se ternissant à l'air. On peut le préparer par combinaison immédiate, ou par la fusion du cuivre avec des os pulvérisés, du sable et du charbon.

L'arséniure cuivrique, Cu<sup>6</sup>As?, a beaucoup de rapports avec le précédent.

L'antimoniure cuivrique est violet, d'un éclat métallique, lamelleux, et cassant.

Le cuivre s'allie aussi au silicium.

## SELS DE CUIVRE.

Les sels cuivriques hydratés sont bleus ou verts; anhydres, la plupart sont incolores; ils ont une saveur métallique désagréable et sont trèsvénéneux. Le zinc, le fer et le phosphore réduisent le cuivre à l'état métallique dans ses dissolutions. Un courant électrique précipite le cuivre sous forme de masses cristallines compactes susceptibles d'être forgées. Les sels cuivriques sont en outre précipités : en brun rouge par le cyanoferrite potassique ; en noir, par le sulfide hydrique ; avec de l'ammoniaque en excès, ils donnent une dissolution bleu foncé magnifique. — L'oxyde cuivreux forme également des sels qui sont incolores ou rouges ; on en connaît très-peu ; ils se transforment promptement en sels cuivriques basiques. Les alcalis en précipitent de l'hypoxyde cuivreux hydraté jaune.

CHLORURES DE CUIVRE. — Un fil de cuivre épais, chauffé au rouge, continue à rester incandescent dans le chlore gazeux et se transforme en chlorure qui fond et tombe au fond du vase.

Le chlorure cuivreux, GuGl, fondu, est une masse cristalline jaune

brunâtre ; il devient vert au contact de l'air. On l'obtient sous forme de poudre blanche, ou de petits tétraèdres incolores, brillants, en chauffant une dissolution de chlorure cuivrique avec du cuivre, ou en mélangeant une solution du même sel à une autre de chlorure stanneux. On le prépare aussi en saturant par l'acide sulfureux un mélange de sel de cuisine et de sulfate cuivrique en dissolution. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans le chloride hydrique qu'il ne colore pas.

Chlorure cuivrique, CuGl. On l'obtient par la dissolution de l'oxyde cuivrique dans le chloride hydrique. Sa dissolution concentrée est verte, et forme des cristaux de CuGl + 2aq.; étendue, elle est bleue et donne, par l'évaporation à siccité, du chlorure cuivrique jaune, qui se décompose sous l'influence de la chaleur en chlore et en chlorure cuivreux.

Iodure cuivreux, CuI. Il se sépare sous forme d'une poudre blanche lorqu'on chauffe un mélange d'iodure potassique, d'une solution cuivrique et d'acide sulfureux.

CYANURES DE CUIVRE. — L'acide prussique mélangé avec de l'hydrate et du carbonate cuivriques, dégage du cyanogène et forme avec ces corps un composé cristallin, vert clair, de cyanure cuivroso-cuivrique. On obtient le même composé en précipitant l'acétate cuivrique par l'acide prussique libre. Si l'on verse sur ce cyanure de l'acide sulfureux, il se transforme en cyanure blanc GuGy. L'acide prussique mélangé à une solution cuivrique, à laquelle on a préalablement ajouté de l'acide sulfureux, en précipite un cyanure blanc en flocons épais et caséeux. Il forme avec les cyanures alcalins des cyanures doubles incolores, cristallisables et qui ne sont pas précipités par HS.

Sulfate cuivrique,  $\dot{CuS}$  + 5aq. (Vitriol de cuivre, vitriol bleu). Grands cristaux bleus, transparents, efflorescents à la surface ; solubles dans 4 p. d'eau froide, et dans 2 p. d'eau chaude. Il contient 36 0/0 d'eau de cristallisation, et devient blanc après l'avoir perdue. On l'obtient en dissolvant le cuivre dans l'acide sulfurique chaud. On le prépare en grand par le grillage et la lixiviation du sulfure cuivrique, ou par l'action de l'acide sulfurique étendu sur des plaques de cuivre exposées à l'air. On l'emploie surtout dans les teintures et pour la préparation des

, couleurs vertes et bleues des peintres. — Celui du commerce contient toujours du fer.

Sulfate cuprico-ammonique,  $\dot{C}u\ddot{S} + 2NH^3 + aq$ . Cristaux d'un bleu foncé. On l'obtient en dissolvant le précédent dans l'ammoniaque et en ajoutant de l'alcool à la dissolution.

Sulfite cuivroso-cuivrique,  $\ddot{G}u\ddot{S} + \dot{C}u\ddot{S} + 2aq$ . On l'obtient en petits cristaux rouges, lorsqu'on mêle des dissolutions chaudes de vitriol de cuivre et de bisulfite sodique.

Nitrate cuivrique, CuN + 5aq. Cristaux bleus et déliquescents.

Le phosphate cuivrique obtenu par précipitation est une poudre d'un vert bleuâtre. Plusieurs phosphates cuivriques se rencontrent dans la nature sous forme de minéraux verts cristallisés.

L'arséniate cuivrique est tout à fait analogue au phosphate. Il forme également, à différents degrés de saturation, plusieurs minéraux cristallisés.

L'arsénite cuivrique est une poudre vert jaunâtre vif; connu, comme couleur, sous le nom de vert de Scheele. On l'obtient en précipitant une dissolution de vitriol de cuivre par l'arsénite potassique.

Le vert de Schweinfurt, la plus belle couleur verte qu'on connaisse, est un mélange d'arsénite et d'acétate cuivrique. On le prépare en mélant des dissolutions chaudes d'acide arsénieux et d'acétate cuivrique, et en faisant bouillir longtemps le précipité avec le liquide.

Silicate cuivrique,  $\dot{C}u^{3}\ddot{S}^{2}$  + 3aq. Il se présente sous forme de cristaux verts, transparents, et constitue un minéral rare, la *dioptase*.

Carbonate cuivrique,  $Cu^2C + aq$ . Il résulte de la précipitation d'une dissolution cuivrique chaude par le carbonate potassique. C'est un précipité vert, connu sous le nom de vert minéral. On le trouve fréquemment cristallisé dans la nature (*Malachite*). Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il perd son eau et passe au brun noir. — Le bleu de montagne, minéral qui existe sous forme de cristaux bleu foncé, est une 15

# SELS DE CUIVRE.

combinaison de carbonate cuivrique neutre et d'oxyde cuivrique hydraté,  $\dot{c}u\dot{H} + 2\dot{C}u\ddot{C}$ . Il ne peut pas être préparé artificiellement, pas plus que le sel neutre.

Oxalate cuivrique,  $\dot{C}u\ddot{G} + 2aq$ . On l'obtient sous forme de poudre insoluble, bleu clair, en précipitant un sel cuivrique quelconque par l'acide oxalique.

Le sulfantimonite de cuivre et de plomb, Gu<sup>3</sup>Sb + 2Pb<sup>3</sup>Sb, constitue un minéral gris de plomb, très-bien cristallisé, la bournonite.

Le minerai appelé *cuivre gris*, est gris de plomb, en partie cristallisé; il est composé de sulfantimonites ou de sulfarsénites cuivreux, ferreux, zincique, argentique et mercurique, et sa composition peut être représentée par la formule générale  $4MeS + SbS^3$ .

Le cuivre forme avec plusieurs autres métaux des alliages trèsimportants en raison de leurs applications, notamment avec l'or, l'argent, l'étain et le zinc.

La nouvelle monnaie de cuivre mise récemment en circulation présente la composition suivante :

							100 p.
Zinc	•	•	•	•	•	•	1 p.
Étain .	•	•	•	•	•	•	4 p.
Cuivre.							-

Le *laiton* et autres compositions jaunes analogues, consistent en zinc et cuivre. Le laiton ordinaire, qu'on prépare par la fusion directe de ses éléments ou par celle du cuivre avec de la calamine et du charbon, contient environ 33 p. 0/0 de zinc. Un alliage qui ne renferme que 30 p. 0/0 de cuivre est blanc d'argent et très-cassant.

L'argentan (Neusilher, Melchior, Packfong) renferme environ 1 p. de nickel, 1 p. de zinc et 3 p. de cuivre.

Le métal des canons (Bronze), renferme 1 p. d'étain pour 10 de cuivre. Le métal des cloches, renferme 5 p. de cuivre pour 1 d'étain. Le métal des miroirs, gris d'acier, très-dur, renferme 2 p. de cuivre pour 1 d'étain.

Le cuivre a été connu dans l'antiquité, même avant le fer.

#### MERCURE.

#### **4**. MERCURE.

**Etat naturel.** — Natif, mais la plupart du temps à l'état de sulfure, très-rare à l'état de séléniure et à l'état de chlorure.

Extraction en grand. — On distille les minerais de mercure avec de la chaux, ou des battitures de fer, dans des cornues en fer; ou bien on grille le minerai dans des fourneaux particuliers qui permettent le contact direct de la flamme et l'on condense les vapeurs qui s'en dégagent.

On obtient du mercure entièrement pur en distillant le cinabre avec  $\frac{1}{2}$  p. de limaille de fer.

**Propriétés.** — Blanc d'argent, liquide; il ne devient solide qu'à — 39°, il est alors malléable; p. s. 13,596. Il se volatilise déjà à la température ordinaire, ainsi qu'à la température d'ébullition de l'eau; il bout à 360° et se transforme en un gaz incolore. Secoué vivement avec de l'eau, ou broyé avec un corps gras, il se divise en une poudre grise. Le mercure mélangé de plomb, d'étain ou de bismuth ne prend pas la forme sphérique en coulant, et sa surface se recouvre d'une poudre grise lorsqu'on l'agite dans l'air.

Les combinaisons du mercure sont *toutes* ou décomposées ou volatilisées par la chaleur, et donnent *toutes* du mercure métallique lorsqu'on les chauffe avec du carbonate sodique.

OXYDES. — Le mercure a un hypoxyde et un oxyde, tous deux décomposables par la chaleur seule, en métal et en oxygène. Chauffé pendant longtemps jusqu'à l'ébullition et au contact de l'air, le mercure se recouvre d'écailles cristallines rouges d'oxyde mercurique. Le mercure est soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique chaud.

a) Hypoxyde mercureux, Hg. Poudre noir verdâtre. On l'obtient en dissolvant le métal dans l'acide nitrique froid et étendu, d'où on le précipite par la potasse.

b) Oxyde mercurique, Hg. Poudre cristalline, rouge; p. s. 11. Chauffé, il noircit; pulvérisé très-fin, il est jaune, un peu soluble dans l'eau. Très-vénéneux. Il se produit lorsqu'on dissout du mercure dans

## SELS DE MERCURE.

les acides sulfurique ou nitrique chauds et concentrés; on le prépare en grand par la calcination ménagée du nitrate mercurique.

SULFURES DE MERCURE. — a) Sous-sulfure, Hg<sup>2</sup>S; c'est une poudre noire, qui se décompose sous l'influence de la chaleur en sulfure mercurique et en métal. On l'obtient en arrosant du chlorure mercureux récemment précipité avec du sulfhydrate potassique.

b) Sulfure mercurique, HgS. Il possède deux états différents : il est amorphe et noir, ou cristallin et rouge. On obtient le sulfure noir en broyant ensemble du soufre et du mercure (Æthiops minéral), ou en précipitant un sel mercurique par le sulfide hydrique. On prépare le sulfure rouge cristallisé, le *cinabre*, en sublimant le sulfure noir ou un mélange de 4 p. de soufre et 6 p. de mercure. La combinaison s'effectue avec dégagement de lumière et de chaleur. Par voie humide, on l'obtient, soit en faisant digérer le sulfure noir avec un sulfure alcalin, soit en broyant ensemble 300 p. de mercure et 114 p. de soufre; on le prépare encore, en chauffant, pendant dix heures, un mélange intime de 500 p. de lessive de potasse (contenant 75 p. d'hydrate potassique solide) sans jamais dépasser la température de 50°.

Le cinabre constitue le minerai de mercure le plus répandu ; on le trouve également en cristaux rouges, transparents. Celui qu'on obtient par sublimation est en masses cristallines fibreuses, d'un rouge brun, il donne une poudre écarlate ; p. s. 8,0. Chauffé à l'air, il brûle avec la flamme du soufre, et le mercure est mis en liberté. Il est insoluble même dans l'acide nitrique.

Nitrure mercurique, Hg N. Poudre brun noir, qui, chauffée, détonne violemment en dégageant de la lumière et de la chaleur. On l'obtient en chauffant très-lentement de l'oxyde mercurique précipité dans un courant de gaz ammoniac, et en élevant, à la fin, la température jusqu'à 130°.

#### SELS DE MERCURE.

Les sels mercureux sont pour la plupart incolores, quelques sels basiques sont jaunes. Les acides sulfureux et phosphoreux, les chlorures stanneux et cuivreux précipitent de leurs dissolutions du mercure métal-



lique. La potasse caustique en précipite de l'oxyde mercureux noir; le sulfide hydrique, du sulfure métallique noir; le chloride hydrique, du chlorure blanc.

Les sels mercuriques neutres sont incolores; les sels basiques, jaunes; ils ont une saveur métallique, désagréable et sont des poisons corrosifs. Le cuivre en précipite du mercure métallique; la potasse caustique, de l'oxyde mercurique jaune rougeâtre; les sulfates, un sel basique neutre; l'iodure potassique, de l'iodure mercurique rouge écarlate; le sulfide hydrique, en petite quantité, un sulfosel basique, blanc; en excès, du sulfure noir. — L'ammoniaque produit dans la plupart des dissolutions de mercure des précipités d'un sel double basique, noir avec les sels mercureux, blanc avec les sels mercuriques.

CHLORURES DE MERCURE. — a) Chlorure mercureux, Hg Gl (Calomel, Mercure doux). Rare à l'état minéral et cristallisé. Le mercure absorbe le chlore; chauffé jusqu'à l'ébullition dans ce gaz, il s'y enflamme. Le chlorure sublimé est une masse lourde, incolore, trèscristalline, transparente : il constitue quelquefois des cristaux réguliers et transparents; il est inodore, insoluble dans l'eau; chauffé, il se volatilise sans fondre. Pulvérisé, il donne une poudre jaune pâle. Il se décompose en chlorure mercurique et en métal, lorsqu'on le fait bouillir avec le chloride hydrique. On l'obtient par combinaison immédiate, en pulvérisant ensemble 17 p. de chlorure mercurique et 12 de mercure, et sublimant ensuite la masse. Par voie humide, on le prépare en traitant le nitrate mercureux par le chlorure sodique, ou en saturant une dissolution chaude de chlorure mercurique par l'acide sulfureux; ainsi obtenu, c'est une poudre blanche et pesante.

b) Chlorure mercurique, HgCl (Sublimé corrosif ou mercuriel). On l'obtient en dissolvant l'oxyde mercurique dans le chloride hydrique. On le prépare en grand, en sublimant le sulfate mercurique avec le chlorure sodique. Il cristallise de sa dissolution aqueuse en longs prismes blancs; sublimé, il est en masses blanches, transparentes et pesantes. Chauffé, il entre en fusion, bout à 300° environ et se sublime. Il est soluble dans 18 p. d'eau froide et dans 3 p. d'eau bouillante. La potasse caustique précipite de sa dissolution de l'oxyde mercurique rouge jaunâtre.

#### SELS DE MERCURE.

Le Chlorure mercurique basique,  $3\dot{H}g + HgGl$ , résulte de la précipitation d'une dissolution de sublimé par le carbonate sodique ou par l'hypochlorite calcique. Il constitue une poudre rouge brun, ou des écailles cristallines brun noirâtre.

Chlorosulfure mercurique basique, 2HgS + HgGl, précipité blanc, obtenu en traitant une dissolution de sublimé par une petite quantité de sulfide hydrique. Une plus grande quantité de ce gaz donne un produit successivement jaune, brun et noir.

Chloramide mercurique, HgNH<sup>3</sup> + HgGl. On l'obtient en précipitant une dissolution de sublimé par l'ammoniaque. Poudre blanche, qui, lorsqu'on la chauffe, se décompose, sans fondre, en calomel, en nitrogène et en gaz ammoniaque.

Le *Précipité blanc* des pharmacies, obtenu en précipitant un mélange de sublimé et de sel ammoniac par le carbonate sodique, semble avoir la composition suivante :

 $(HgNH^2 + HgGl) + (HgGl + NH'Gl.)$ Il fond facilement et se décompose à l'ébullition.

Le chlorure mercurique forme avec beaucoup de chlorures métalliques des chlorures doubles; le chlorure double de mercure et d'ammonium, par ex., NH'GI + HgGI + aq., est un sel fusible cristallisable, très-soluble.

Le chlorure mercurique est un des poisons les plus violents : l'albumine, qui le précipite, en est le meilleur antidote.

Les Bromures mercureux et mercurique ont beaucoup d'analogie avec les composés correspondants du chlore.

IODURES DE MERCURE. — La simple trituration de l'iode avec le mercure produit ces composés : suivant les rapports équivalents employés, on obtient l'iodure mercureux ou l'iodure mercurique ; le premier est vert, le second rouge.

a) *Iodure mercureux*, HgI. Poudre pesante, d'un vert jaunâtre, qui ne peut pas être sublimée sans se décomposer. On l'obtient également en précipitant un sel mercureux soluble par l'iedure potassique.

b) Iodure mercurique, HgI. Il est dimorphe. Sous une forme, il est



rouge écarlate; sous l'autre, jaune vif. L'iodure rouge s'obtient sous forme de précipité lourd, lorsqu'on traite par l'iodure potassique une dissolution de chlorure ou d'oxysel mercuriques. Il fond en un liquide jaune et se sublime en cristaux de la même couleur, qui, par le moindre frottement ou le plus petit choc, passent à la forme pseudomorphe rouge écarlate. Il est soluble dans l'iodure potassique et dans la solution de chlorure mercurique, parce qu'il peut former avec ces deux sels des composés définis.

Cyanure mèrcurique, HgGy. On l'obtient en dissolvant l'oxyde mercurique dans le cyanide hydrique étendu, ou en le chauffant avec du bleu de Prusse et de l'eau. Prismes incolores et solubles dans l'eau. Vénéneux au plus haut point. Il se décompose, sous l'influence de la chaleur, en métal et en cyanogène; c'est pourquoi on l'emploie pour préparer ce gaz (V. Cyanogène). Il n'est décomposé ni par les alcalis ni par les acides. En chauffant sa dissolution avec de l'oxyde mercurique, on obtient un sel basique très-peu soluble et à réaction alcaline, HgO + HgGy. On ne connaît pas de cyanure mercureux.

Sulfate mercurique, HgS. En chauffant du mercure avec un excès d'acide sulfurique, on obtient le sel neutre sous forme de masse blanche. L'eau chaude le décompose en sel acide qui reste en dissolution et en sel basique insoluble, Hg<sup>3</sup>S, belle poudre jaune, qu'on obtient aussi en précipitant une dissolution de nitrate mercurique par le sulfate sodique.

Nitrate mercureux, HgN + 2aq. Le sel neutre forme des cristaux incolores et s'obtient par la dissolution du métal dans un excès d'acide froid. Mélangé à beaucoup d'eau, il se décompose en sel acide soluble et en sel basique jaune qui, le plus souvent, se produit en même temps que le sel neutre. L'ammoniaque précipite, de sa dissolution, une poudre noire (*Mercure soluble de Hahnemann*) qui semble être une combinaison de sel basique et d'ammoniaque.

Nitrate mercurique, HgN. On l'obtient en dissolvant le métal dans l'acide nitrique bouillant. Le sel neutre ne cristallise pas ; les cristaux qui se séparent de la dissolution sont un sel basique. L'eau précipite, de la dissolution, un sel jaune plus basique encore que le précédent. Oxalate mercureux,  $Hg^2\ddot{G}$ . On le prépare en précipitant le nitrate par l'acide oxalique. Précipité blanc qui détonne violemment sous l'influence de la chaleur.

Fulminate mercurique,  $Hg^2C^4N^2O^2 + C^4NHg^2\ddot{N}$  mercure fulminant). Aiguilles blanches, d'un éclat soyeux. Il détonne par le frottement, le choc ou la chaleur, avec une explosion terrible et une force extraordinaire. La potasse n'en sépare que la moitié du mercure à l'état d'oxyde mercurique et produit un composé explosible,  $K^2C^4N^3O^2 + C^4NHg^2\ddot{N}$ . (Cf. p. 106.) On l'emploie dans la fabrication des capsules pour les fusils à percussion. Sa préparation exige les plus grandes précautions, en raison des dangers qu'elle présente.

AMALGAMES. — Le mercure s'unit en proportions définies à beaucoup d'autres métaux pour former des combinaisons cristallisables, mais qui sont toujours solubles dans un excès de mercure. 1 p. de potassium et 90 p. de mercure forment, ayec dégagement de chaleur, un amalgame solide, blanc d'étain. Le sodium s'unit au mercure à la température ordinaire en dégageant une vive lumière et de la chaleur. Le fer ne s'amalgame pas dans les circonstances ordinaires; le cuivre ne s'unit au mercure que lorsqu'il est en poudre ; le bismuth, le plomb, l'étain, le zinc et le cadmium sont très-solubles dans le mercure et forment, suivant la quantité du métal qui domine, des amalgames semi-liquides, butyreux ou solides.

La plupart des combinaisons du mercure sont des poisons violents ; les plus vénéneux sont l'oxyde mercurique, les sels mercuriques, le chlorure et le cyanure mercuriques. La vapeur de mercure n'est pas moins dangereuse et nuisible, surtout pour les hommes qui y sont constamment exposés, comme les étameurs de glaces, les doreurs et les fabricants de baromètres.

Le mercure sert à l'étamage des glaces, à l'extraction de l'argent et de l'or (*procédé d'amalgamation*), à la construction des baromètres et des thermomètres, à la dorure, à la préparation du fulminate mercurique, du cinabre, ainsi qu'à la confection de quelques remèdes importants.

Connu de toute antiquité.

#### **ARGENT.**

#### 5. ARGENT.

**Btat naturel.** — Natif; combiné surtout au soufre, plus rarement au sélénium, au tellure, à l'arsenic, à l'antimoine, au chlore, au brome, à l'iode; jamais oxydé.

**Extraction.** — Elle varie beaucoup suivant la nature des minerais. L'argent natif est séparé mécaniquement des minerais très-riches. Presque toute la galène est argentifère et l'on extrait beaucoup d'argent du plomb qui en provient. Ou bien on rassemble, à l'aide du plomb, l'argent dispersé dans les minerais qui en contiennent peu; en les fondant avec de la galène grillée, on obtient du plomb argentifère (Cf. p. 214). On introduit alors le plomb d'œuvre dans des fourneaux de coupellation (fourneaux à réverbères dont la sole est concave); il fond sous l'influence de la haute température qu'on y produit; au contact de l'air qui s'élance des machines soufflantes, le plomb s'oxyde et se transforme en *litharge* dont une partie s'écoule, l'autre pénètre dans le foyer, et l'argent pur reste, en définitive, sur la sole du four.

On extrait l'argent par amalgamation des minerais exempts de plomb. Le minerai, qui renferme de l'argent natif, du sulfure argentique, des pyrites de cuivre et de fer, est finement pulvérisé, puis mélangé et grillé avec du sel de cuisine, opération par laquelle tout l'argent est transformé en chlorure argentique. On agite ensuite la masse terreuse dans des tonneaux avec du fer et de l'eau, et l'argent est réduit à l'état métallique. On ajoute alors du mercure qu'on agite avec la masse et qui s'empare de tout l'argent. On lave l'amalgame et on retire le mercure par la distillation.

On peut aussi extraire le chlorure argentique de la masse grillée, par une dissolution chaude de chlorure ou d'hyposulfite sodique, et précipiter l'argent dissous par le cuivre.

**Propriétés.** — C'est le métal le plus brillant, et de beaucoup le plus éclatant; cristallisant en octaèdres, plus mou que le cuivre et plus dur que l'or; très-ductile et très-malléable. 0,05 centigrammes d'argent donnent un fil de 132 mètres de longueur; p. s. 10,474; il est plus fusible que le cuivre; fondu, il absorbe l'oxygène qu'il abandonne par le refroidissement (*Rochage*). Au chalumeau à gaz tonnants, l'argent,

chauffé au feu de réduction, entre en ébullition et se volatilise; au feu d'oxydation, il se transforme en oxyde volatil que l'on peut condenser sur une plaque de porcelaine froide sous forme d'un enduit jaune plus clair que l'enduit de plomb. Pour que l'opération réussisse bien, il faut prendre de l'argent chimiquement pur.

OXYDES. — L'argent ne s'oxyde ni dans l'air humide, ni lorqu'on le chauffe ou qu'on le fond au contact de l'air ou de l'oxygène, mais rapidement dans l'ozone. Ses oxydes sont très-facilemeut décomposables par la chaleur. Il est soluble dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique chaud qui le transforment en oxyde. Il y a, de plus, un hypoxyde noir, Ag<sup>2</sup>O, et un peroxyde de la même couleur, cristallisant en octaèdres doués de l'éclat métallique, AgO<sup>2</sup>, qui se dépose au pôle positif lorsqu'on décompose par la pile une dissolution d'un sel argentique.

Oxyde argentique, Åg. C'est une poudre brune, pesante, qu'on obtient en précipitant le nitrate par la potasse caustique. Il est noir et cristallin, lorsqu'on le prépare en faisant bouillir du chlorure argentique récemment précipité avec une solution concentrée de potasse caustique.

Au contact de l'ammoniaque concentré, l'oxyde argentique se transforme en un corps noir pulvérulent qui, par le frottement, le choc et parfois par le plus léger attouchement, même sous un liquide, fait explosion avec une force épouvantable. Cet argent fulminant est, ou contient vraisemblablement du nitrure argentique.

Sulfure argentique, AgS. Il constitue un minéral cristallisé, Argent sulfuré; on l'obtient très-facilement en faisant fondre du soufre avec de l'argent. Gris de plomb foncé, malléable; p. s. 7,0. L'argent se ternit à l'air, parce qu'il se forme une couche de sulfure à sa surface.

# SELS D'ARGENT.

Incolores, d'une saveur métallique; vénéneux. Le zinc, le cuivre, le mercure et plusieurs autres métaux, ainsi que le sulfate ferreux, produisent, dans leurs dissolutions, un précipité d'argent métallique; HS un précipité de sulfure argentique noir; le chloride hydrique et les chlorures solubles, un précipité de chlorure argentique, blanc, caséeux,



noircissant à la lumière. L'ammoniaque, ajoutée en très-petite quantité, précipite de l'oxyde argentique soluble dans le plus petit excès de réactif. L'ammoniaque ne précipite pas les dissolutions argentiques acides.

Chlorure argentique, AgGl. Il se trouve cristallisé dans la nature ; on l'obtient par l'action directe du chlore sur l'argent ; le moyen le plus facile pour le préparer consiste à précipiter un sel soluble d'argent par le chloride hydrique. Précipité blanc, cailleboté ; desséché, il donne une poudre blanche, insoluble, devenant promptement violette, puis noire par l'action de la lumière. Il fond facilement en un liquide jaune, transparent, qui se solidifie par le refroidissement en une masse grise, cristalline, transparente, un peu tenace, d'une densité de 5,5. Il est soluble dans l'ammoniaque d'où il cristallise en octaèdres. Il est également un peu soluble dans le chloride hydrique concentré et dans les dissolutions de sel commun ou de sel ammoniac. Mis en contact avec le zinc ou le fer et de l'eau acidulée, ou fondu avec un carbonate alcalin, ou récemment précipité et porté à l'ébullition avec de la potasse caustique et du sucre de raisin, il est très-facilement réduit en argent métallique.

En raison de l'insolubilité complète du chlorure argentique, l'argent est précipité de ses dissolutions les plus étendues par le chloride hydrique et les chlorures solubles, propriété qu'on utilise, en analyse, pour reconnaître et doser l'argent et, réciproquement, le chlore. On utilise encore cette propriété pour préparer de l'argent chimiquement pur avec celui qui contient du cuivre; pour cela, on précipite l'argent à l'état de chlorure par le sel commun; on lave le précipité et on opère la réduction à l'aide de l'un des procédés décrits plus haut.

Bromure argentique, AgBr. Obtenu par précipitation il est jaunâtre, très-fusible en une masse jaune et transparente; le chlore le décompose facilement. Il se trouve cristallisé à l'état minéral.

Iodure argentique, AgI, d'un jaune pâle, très-analogue au chlorure par les autres caractères, mais à peine soluble dans l'ammoniaque, ce qui permet de séparer l'iode du brome et du chlore. On le trouve également à l'état de minéral.

L'argent est attaqué par l'iodide et le bromide hydriques avec dégagement d'hydrogène. Il se produit au bout d'un certain temps des cristaux

d'iodure et de bromure argentiques. Le premier cristallise en prismes dodécaédriques appartenant au système hexagonal régulier. Il est presque incolore, transparent et inaltérable à la lumière. Il existe aussi un iodhydrate d'iodure argentique qu'on obtient en dissolvant l'iodure dans un excès d'iodide hydrique. On obtient l'iodure argentique par le même procédé que l'iodure plombique. Le bromure est jaune, peu altérable à la lumière. Il cristallise dans le système régulier et présente les faces de l'octaèdre et celles d'un solide à 24 faces.

L'argent est attaqué avec dégagement d'hydrogène par l'iodide hydrique concentré, presque aussi facilement que le zinc l'est par l'acide sulfurique; l'action du bromide hydrique sur ce métal est moins énergique, celle du chloride hydrique est presque nulle. Si l'on verse de l'iodide hydrique concentré sur du chlorure argentique, le mélange s'échauffe extraordinairement, le chloride hydrique déplacé se dégage et le chlorure est transformé en iodure. Un mélange de chloride et d'iodide hydriques attaque l'argent et il ne se forme que de l'iodure argentique. Le bromure est peu soluble dans l'ammoniaque. L'iodure l'est à peine.

Le fluorure argentique, AgF, est très-soluble dans l'eau, il est trèsfusible.

Cyanure argentique, AgGy. Précipité blanc, cailleboté; on l'obtient en traitant un sel argentique soluble par l'acide prussique libre. Il est soluble dans les cyanures alcalins, avec lesquels il forme des cyanures doubles cristallisables, dont on emploie les dissolutions pour l'argenture galvanique.

Le sulfate argentique, ÅgS, se présente sous forme de petites aiguilles cristallines, brillantes, très-peu solubles.

Sulfite argentique, ÅgS. Poudre blanche qu'on obtient en précipitant le nitrate par l'acide sulfureux libre.

Hyposulfite argentique, ÅgS. Poudre blanche. Il se décompose facilement en sulfure argentique et en acide sulfurique. Très-soluble dans les hyposulfites alcalins avec lesquels il forme des sels doubles cristallisables, d'une saveur douce. C'est pour cette raison que le chlorure

argentique est soluble dans les hyposulfites alcalins. Cette dissolution argente le fer, le cuivre et le laiton.

Nitrate argentique, ÅgÄ. Cristaux transparents, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, anhydres. Il fond très-facilement et se prend en une masse cristalline (*Pierre infernale*); poison corrosif. Sa dissolution noircit la peau et les tissus organiques. On l'obtient en dissolvant l'argent pur dans l'acide nitrique de concentration moyenne.

Phosphate argentique, Åg<sup>3</sup> $\ddot{P}$ . Précipité jaune ; on l'obtient en précipitant un sel argentique par le phosphate sodique non calciné, celui qui a été calciné donne un précipité blanc de, Åg<sup>2</sup> $\ddot{P}$ . (Cf. p. 86 et 152).

L'arséniate argentique, Åg<sup>3</sup>Ås, est un précipité brun rougeâtre.

L'arsénite argentique, Åg<sup>2</sup>Ås, est un précipité jaune vif, qui se produit lorsqu'on mélange des dissolutions, même très-étendues, d'arsénite potassique et de nitrate argentique. Chauffé seul, il devient noir, 2 at. du sel se décomposent en 1 at. d'oxyde argentique, 1 at. d'hypoxyde argentique et 1 at. d'acide arsénieux qui se sublime. Chauffé avec une solution de soude, il se transforme en un mélange d'hypoxyde argentique et d'argent, en même temps qu'il se forme de l'arséniate sodique.

Le carbonate argentique, ÅgC, est une poudre blanc jaunâtre.

Oxalate argentique. ÀgG. C'est une poudre blanche, résultant de la précipitation d'un sel argentique par l'acide oxalique libre. Il décrépite lorsqu'on le chauffe.

Le cyanate argentique, ÅgĠy, est une poudre blanche, presque insoluble et qui se décompose par la chaleur, sans faire explosion.

Fulminate argentique,  $\dot{A}g^2C'N^2O^2 + C'NAg^2\ddot{N}$ . Petits cristaux aiguillés, blancs. Il fait explosion par le frottement, par le choc ou la chaleur et par un simple attouchement, même sous l'eau, avec une force plus grande encore que le fulminate mercurique. Les alcalis n'en séparent que la moitié de l'argent sous forme d'oxyde argentique et il

se produit un composé explosible qui a pour formule; K<sup>2</sup>C<sup>4</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup> + C<sup>4</sup>NAg<sup>2</sup>N<sup>2</sup> (Cf. p. 106).

Le sulfarsénite argentique, Ág<sup>5</sup>As, constitue un minéral cristallisé, transparent, d'un rouge brun, l'Argent arsénical.

Sulfantimonite argentique, Åg<sup>3</sup>Sb. Minéral cristallisé d'un éclat semi-métallique, l'Argent antimonié sulfuré.

ALLIAGES D'ARGENT. — La plupart des métaux que nous avons étudiés peuvent être fondus avec l'argent; mais, à part l'amalgame d'argent et l'alliage de ce métal avec le cuivre, il n'y a pas d'alliages curieux ou qui aient reçu des applications.

L'amalgame d'argent, Hg<sup>3</sup>Ag, constitue un minéral, cristallisé, rare. Il se produit sous la forme d'une belle cristallisation, lorsqu'on place une petite quantité de mercure dans du nitrate argentique.

Le cuivre et l'argent s'allient en toutes proportions par la fusion; les alliages qui en résultent possèdent toutes les teintes, depuis le blanc jusqu'au rouge-cuivre pâle. Ils sont plus durs que l'argent pur. Tout l'argent ouvré est allié à une quantité de cuivre soumise au contrôle de l'Etat. La quantité d'argent qu'il renferme s'exprime par le mot titre.

Il y a deux titres pour les ouvrages et monnaies d'argent ; le premier titre est exprimé par 0,950 et le second titre par 0,800.

L'argent monnayé est au premier titre.

Dans la fabrication des monnaies on n'admet pas d'erreur sur la proportion de l'alliage dépassant 2 millièmes, c'est ce qu'on appelle la *tolérance* sur le titre.

Il y a aussi une tolérance sur le poids de chaque pièce ; la voici exprimée en milligrammes :

Pièce de 5 francs.	•	•	•	•	75
Pièce de 2 francs.	•	•	•	•	30
Pièce de 1 francs.	•	•	•	•	25
Pièce de 50 centimes	•	•	•	•	18
Pièce de 20 centimes	•	•	•	•	10



La tolérance pour les ouvrages de bijouterie est de 5 millièmes. Les frais de fabrication de la monnaie d'argent sont de 1 fr. 50 par kilog. d'argent pur.

La surface de l'argent ouvré qui contient du cuivre est rendue blanche à l'aide d'acide sulfurique, après qu'on a chauffé les objets au contact de l'air.

Pour évaluer facilement la quantité d'argent que renferment les objets ouvrés, on a recours à deux méthodes d'essais techniques.

1) La coupellation. La pièce d'essai pesée est placée avec un poids plus considérable de plomb, dans une coupelle (petit creuset fait de cendres d'os et de cendres de bois lessivées) et introduit dans la moufle du fourneau de coupellation; on le chauffe alors au contact de l'air jusqu'à ce que tout le cuivre et le plomb, passés à l'état d'oxydes, aient pénétré dans la coupelle, et que l'argent fondu en un petit culot soit resté dans le creuset.

2) La pièce d'essai pesée est dissoute dans l'acide nitrique et l'argent est précipité par une dissolution titrée de chlorure sodique. La quantité (volume) de la dissolution saline employée, indique la quantité d'argent pur contenue dans la dissolution d'essai.

On extrait en grand l'argent des vieilles pièces d'argenteries ouvrées, qui renferment du cuivre, de l'ancienne monnaie, par exemple, en dissolvant ces objets dans des capsules en platine dans de l'acide sulfurique chaud et en précipitant l'argent de cette dissolution à l'aide de lames de cuivre; on obtient alors du vitriol de cuivre, comme produit secondaire.

L'argent est connu depuis les temps les plus anciens.

#### 6. PLATINE.

**Etat naturel.** — Cà et là, dans l'Amérique du Sud et dans celle du Nord, à Dominguo, à Bornéo et dans l'Oural. Toujours natif ; rarement pur, ordinairement mélangé à de petites quantités de palladium, d'iridium, de ruthenium, de rhodium, d'osmium, de fer, de cuivre et d'or ; sous forme de petits grains, applatis pour la plupart, ou sous celle de globules plus gros et rugeux, d'une densité de 17,7 accompagnés de

grains d'or, d'osmiure-iridique, de fer chromé, de fer titané, d'hyacinthe et de spinelle, qui se trouvent dans les couches de sable platinifère.

Extraction. --- Le platine brut renferme, en movenne, 20 0/0 environ de matières étrangères. La préparation du platine pur n'est possible que par voie humide. Dans ce but, on dissout le platine brut dans l'eau régale dans laquelle la majeure partie de l'iridium, de ruthénium, de l'osmiure-iridique reste sous forme d'une poudre noire. La dissolution orangée, encore acide, est évaporée à siccité, reprise par l'eau et mélangée avec une solution, saturée à chaud, de sel ammoniac qui précipite presque tout le platine à l'état de chloroplatinate ammonique jaune, pulvérulent, tandis que les autres métaux, avec une petite quantité de platine, restent en dissolution. Le précipité, lavé à plusieurs reprises, desséché, puis soumis à une faible chaleur rouge, donne du platine métallique sous forme d'une masse grise, spongieuse, molle (Eponge de platine). On la réduit alors sous l'eau, en poudre très-fine; on en fait un gâteau qu'on introduit dans des moules en fer, à l'aide d'une forte pression; on porte ces gâteaux au rouge blanc, et on les bat au marteau pendant qu'ils sont encore chauds, jusqu'à ce que le métal devienne entièrement malléable et susceptible d'être forgé.

**Propriétés.** — D'une couleur intermédiaire entre le gris d'acier et le blanc d'argent ; moins brillant que l'argent ; plus dur que le cuivre ; très-malléable et très-tenace, on peut l'étirer en fils d'une ténuité extraordinaire ; p. s. 21,5. Un peu fusible au rouge blanc, et volatil au feu de forge alimenté par des escarbilles ; il fond facilement à la flamme d'alcool entourée d'oxygène, au chalumeau à gaz tonnants et sous l'influence d'un fort courant électrique. Le platine *roche* comme l'argent.

On obtient le platine sous forme de poudre noir de charbon (*Noir de platine*), lorsqu'on traite un alliage de zinc et de platine par l'acide sulfurique dilué, puis par l'acide nitrique; on se le procure aussi à cet état en précipitant, par le zinc, le platine de la dissolution acide étendue de chlorure platinique; ou en traitant une dissolution du même sel par le sucre et le carbonate sodique; ou, enfin, en mélangeant une solution alcoolique de potasse caustique avec le même sel. On lave le noir de platine obtenu, successivement avec l'acide nitrique, la potasse caustique et l'eau. Sous forme de lames minces ou de fils à surface parfai-



tement lisses, le platine possède des propriétés catalytiques (v. p. 21), plus remarquables encore dans l'éponge et qui atteignent leur maximum dans le noir de platine. Au contact d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, le platine spongieux et le platine fondu deviennent incandescents instantanément et enflamment ces gaz. Le noir de platine chauffés, détermine la combinaison de l'acide sulfureux gazeux avec l'oxygène, pour former de l'acide sulfurique ; la production d'ammoniaque à l'aide de nitrogène et d'hydrogène ; celle d'acide nitrique au moyen d'oxygène et d'ammoniaque. Le noir de platine absorbe plusieurs centaines de fois son volume d'oxygène. Humecté d'alcool, il l'enflamme; obtenu par précipitation à l'aide du zinc, il détermine la transformation de l'alcool en acide acétique, sans combustion.

Le platine n'est oxydable directement à aucune température; il ne s'unit que difficilement aux métalloïdes, excepté au carbone, au bore et au silicium; presque tous les composés qu'il forme avec ces corps sont décomposables à la chaleur rouge. Le platine a deux oxydes qui sont des bases très-faibles; un protoxyde, PtO et un peroxyde, PtO<sup>2</sup>; il forme autant de combinaisons correspondantes avec le soufre et le chlore. Les deux oxydes sont noirs; à l'état d'hydrates, ils sont bruns.

Chlorure platinique, PtGl<sup>2</sup>. On le prépare par la dissolution du platine dans l'eau régale. Après l'évaporation, il reste une masse brun rouge, cristalline, déliquescente et soluble dans l'eau à laquelle elle communique une couleur orange.

De cette dissolution, les sels ammoniques et les sels potassiques précipitent une poudre d'un beau jaune et très-peu soluble ; le chloroplatinate ammonique,  $NH^4Gl + PtGl^2$  et le chloroplatinate potassique,  $KGl + PtGl^2$ . Le sel ammonique abandonne, au rouge, 44,32 p. 0/0 de platine. 100 parties de sel potassique correspondent à 19,33 de potasse et à 40,40 de platine. Tous deux cristallisent par une séparation lente en petits octaèdres jaunes. Comme le chloroplatinate sodique est trèssoluble et que, par conséquent, les sels sodiques n'occasionnent aucun précipité dans les dissolutions des sels platiniques, on utilise cette propriété dans les recherches analytiques, pour séparer la soude de la potasse.

La dissolution de chlorure platinique n'est précipitée, à froid, ni par

la soude caustique, ni par le carbonate, ni par l'oxalate sodiques. A l'ébullition, le carbonate sodique y détermine un précipité brun jaune d'oxyde platinique hydraté renfermant de la soude. Les sulfhydrates en précipitent du sulfure platinique brun noir; le zinc, le tartrate et le formiate sodiques précipitent, à chaud, le platine sous forme de poudre noire.

Chlorure platineux, PtGl. Il prend naissance, avec dégagement de chlore, lorsqu'on chauffe avec précaution le chlorure platinique. C'est une poudre vert grisâtre foncé, insoluble dans l'eau, mais soluble dans le chloride hydrique chaud.

BASES PLATINIQUES. — Si l'on chauffe pendant longtemps le chlorure platineux avec de l'ammoniaque caustique, il s'y dissout peu à peu. La dissolution laisse déposer, par concentration, de petits cristaux d'un composé jaune pâle. C'est une combinaison chlorée d'ammonium dans lequel 1 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. d'ammonium et un second équivalent du même gaz par 1 éq. de platine =  $N.PtNH^{4}H^{2}$  + Gl. Si l'on fait digérer ce sel dans l'eau avec de l'oxyde argentique, il se forme du chlorure argentique, et l'oxyde hydraté de cet ammonium appelé la *platinamine*,  $N.PtNH^{4}H^{2}$  + HO.

Si l'on chauffe cette base au-dessus de 110°, elle se transforme, en perdant 1 éq. d'ammoniaque ét 1 éq. d'eau, en une seconde base insoluble dans l'eau, la *platiniake* N.PtH<sup>3</sup> + O, masse incolore, déliquescente, qui est une base énergique, à réaction et à saveur alcalines, de laquelle les alcalis ne dégagent pas d'ammoniaque, et qui forme avec les acides des sels cristallisables.

Cyanure platinique, PtGy. Poudre jaune, amorphe. On l'obtient en dissolvant le cyanoplatinite potassique privé d'eau dans l'acide sulfurique, et en mélangeant un peu d'eau à la dissolution. Il forme une série de cyanures doubles dont plusieurs sont caractérisés par le *dichroïsme*.

Cyanoplatinite potassique, KGy + PtGy + 3aq. On l'obtient en chauffant faiblement parties égales d'éponge de platine pulvérisée et de cyanoferrite potassique; ou bien en dissolvant du chlorure platineux

dans une solution chaude de cyanure potassique. Prismes longs, jaunes par transparence, d'un bleu clair vif par réflexion; d'un jaune orange, lorsqu'ils sont anhydres; très-solubles. Si l'on fait passer un courant de chlore dans leur dissolution, elle se transforme en cyanoplatinate potassique,  $KGy + PtGy^2 + 3aq.$ , qui forme de beaux prismes rouge cuivré, solubles dans l'eau sans la colorer. On n'a pas pu jusqu'ici isoler le cyanure platinique.

Cyanhydrate platinique, HGy + PtGy. En précipitant une dissolution de cyanoplatinite potassique par le nitrate argentique, on obtient un précipité blanc de cyanoplatinite argentique. Si l'on décompose ce dernier par le chloride ou par le sulfide hydriques, on obtient une dissolution de cyanhydrate platinique qui abandonne ce corps par évaporation sous forme d'une masse cristalline qui a les reflets de l'or et du cuivre. Il est déliquescent; sa réaction est fortement acide. Il forme avec les alcalis des cyanures doubles.

Cyanoplatinite barytique et cyanoplatinite strontique. Cristaux qui présentent la propriété de dichroïsme bleu et jaune.

Cyanoplatinite magnésique. On l'obtient en saturant le cyanhydrate platinique par l'hydrate magnésique; il forme, par ses couleurs, un des corps les plus beaux que l'on connaisse; il cristallise en prismes quadrangulaires dont les faces latérales sont d'un vert vif, d'un éclat métallique, et les faces terminales d'un bleu foncé. Vus dans la direction de l'axe, les cristaux sont rouge carmin; vus perpendiculairement par transparence, ils sont rouge de sang. Leur dissolution aqueuse est incolore.

Le platine s'unit facilement aux autres métaux. En raison de ce fait, et la plupart de ses alliages étant très-fusibles, on doit se garder de mettre des vases de platine en contact avec les autres métaux et leurs combinaisons d'où ils sont facilement réduits. On doit éviter, non moins, de chauffer au rouge fréquemment et longtemps ces vases entre des charbons, parce qu'en s'unissant au silicium des cendres, ils deviennent cassants. On peut fondre le platine, au contact du charbon, dans un creu-

## PALLADIUM.

set en argile, parce que le métal se transforme en siliciure platinique fusible et cassant. Il forme avec le bore des composés également fusibles.

L'inaltérabilité du platine au feu et son insolubilité dans la plupart des acides rendent ce métal indispensable dans l'attirail d'un laboratoire.

Le platine brut fut introduit en Europe en 1741.

## 7. PALLADIUM.

**Etat naturel.** — Très-rare; on en trouve çà et là quelques grains dans le platine brut. Il entre en proportion minime dans la constitution du platine brut; on le trouve également dans les eaux de lavage de l'or, au Brésil. En Europe, on ne le connaît, jusqu'à présent, qu'à Tilkerode dans le Harz, uni à l'or et au séléniure plombique.

**Propriétés.** — Analogue au platine par sa couleur, son éclat et sa malléabilité; p. s. 41,8. Plus fusible que le platine et volatil au chalumeau à gaz. Il prend une teinte bleu d'acier lorsqu'on le chauffe au contact de l'air. Il se couvre de suie dans la flamme de l'alcool et devient cassant en absorbant du charbon. Il se dissout dans l'acide nitrique froid sans dégagement de gaz. Ses oxydes sont : Pd<sup>2</sup>O, PdO et PdO<sup>2</sup>. On peut les réduire à l'état métallique. Il se dissout dans l'eau régale et se transforme en chlorure palladique brun foncé. Par l'évaporation, on obtient du chlorure palladeux, PdGI, déliquescent, brun foncé. L'iodure potassique précipite de cette dissolution, de l'iodure palladeux noir, PdI.

L'ammoniaque en précipite du chlorure palladoso-ammonique, PdGl + NH<sup>3</sup>, sous forme d'une poudre cristalline d'un beau rose chair. Cette combinaison est très-soluble dans l'ammoniaque. Le chloride hydrique précipite de cette dissolution un corps jaune-citron, cristallin, qui est la combinaison chlorée d'un ammonium dans lequel le 4° éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. de palladium = N.PdH<sup>3</sup> + Gl. On peut séparer de ce sel l'oxyde basique de cet ammonium, la palladamine, par le même procédé que celui qui donne la base de platine correspondante.

Chlorure palladico-ammonique, chlorure palladico-potassique. Ils s'obtiennent en chauffant le chlorure palladeux avec l'eau régale; il se

#### RHUTHÉNIUM.

dépose alors KGl ou NH+Gl, et il se forme de petits octaèdres rouge cinabre, à peine solubles dans l'eau.

Découvert en 1803 dans le platine par Wollaston.

#### 8. IRIDIUM.

**Etat naturel.** — De 1 à 5 p. 0/0 dans le platine brut, en grains isolés d'osmiure-iridique accompagnant le platine brut; plus rarement sous forme d'iridium platinifère en grains d'une densité de 23.

**Propriétés.** — Blanc grisâtre. Fusible dans un creuset de chaux au chalumeau à gaz. Fondu, il est d'un blanc éclatant. Il *roche* comme le platine. Insoluble dans tous les acides, même dans l'eau régale. Mélangé intimement à du chlorure sodique et chauffé au rouge faible dans le chlore, il forme un chlorure double, soluble dans l'eau et rouge jaunâtre foncé.

Chlorure iridique, IrGl<sup>2</sup>. On l'obtient en dissolution d'un brun rouge foncé, en transformant de l'iridium pulvérisé en sesquioxyde, Ir<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, en le chauffant avec un mélange d'hydrate potassique et de salpêtre puis lavant cet oxyde et le dissolvant à chaud dans l'eau régale, concentrée. Le sel ammoniac en précipite du chlorure iridico-ammonique rouge foncé, soluble dans le chloride hydrique chaud et étendu, d'où il se dépose sous forme d'octaèdres noirs.

Il a 4 oxydes : İr, Ïr, İr, İr, qui tous peuvent donner de l'iridium métallique lorsqu'on les calcine.

Découvert en 1803 par Tennant.

#### 9. RUTHÉNIUM.

**What naturel.** — En très-petite quantité dans le minerai de platine; il s'en trouve de **1 à 1**  $\frac{1}{2}$  p. 0/0 dans le résidu de la dissolution de ce métal. L'osmiure-iridique en renferme 3 à 6 p. 0/0.

**Propriétés.** — Très-analogue à l'iridium ; mais s'oxydant facilement lorsqu'on le chauffe au contact de l'air ; ses oxydes ne sont pas réductibles. On en constate la présence dans l'iridium et dans l'osmiure-iridique en maintenant longtemps ces métaux en fusion avec du salpêtre et de l'hy-

### OSMIUM.

drate potassique. En traitant la masse par l'eau, il se produit une dissolution jaune de ruthénate potassique d'où l'acide nitrique précipite du sesquioxyde ruthéneux noir.

Découvert par Claus en 1843.

## 10. RHODIUM.

Etat naturel. - Le platine brut en contient de 1 à 3 p. 0/0.

**Propriétés.** — Fusible, seulement aux plus hautes températures que nous puissions produire. Il *roche*. Blanc d'argent, cassant, très-dur; p. s. 11; insoluble dans tous les acides. On le rend soluble en le faisant fondre avec deux fois son poids de sulfate potassique, procédé à l'aide duquel on peut également l'extraire de l'iridium. Pulvérisé, il s'oxyde lorsqu'on le chauffe dans l'air. Il a deux oxydes RO, R<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. La dissolution du chlorure rhodique est d'un beau rose.

Découvert par Wollaston en 1804.

## 11. OSMIUM.

**Etat naturel.** — En partie dans le platine brut; principalement à l'état d'osmiure-iridique et en général en grains ou en cristaux trèsdurs, cassants, d'une couleur d'acier, noir bleuâtre, d'une densité de 19,5, accompagnant le platine.

**Propriétés.** — Il se volatilise avant de fondre au chalumeau à gaz. Réduit de ses oxydes volatils par l'hydrogène, il forme une masse épaisse, noir de fer foncé; p. s. 10; réduit par d'autres procédés, il se présente, en raison de son peu de fusibilité, sous l'aspect d'une masse cassante, noire bleuâtre. L'osmium a 5 oxydes, dont l'acide osmique OsO<sup>4</sup> volatil, est le plus remarquable. On l'obtient en brûlant le métal à l'air ; il est très-volatil et se sublime en cristaux incolores et brillants; il est fusible dans l'eau et soluble dans ce liquide ; l'odeur de cette dissolution est très-pénétrante et analogue à celle de l'iode; sa vapeur, même en très-petite quantité, attaque très-vivement les yeux et les organes respiratoires.

Digitized by Google

Découvert par Tennant, en 1803.

#### 12. OR.

Etat naturel. — Presque toujours natif; quelquefois combiné à l'argent et au tellure. Très-répandu.

**Extraction.** — La plus grande partie de l'or provient des sables aurifères, où il se trouve en lamelles déliées ou en petits grains, quelquefois en masses plus volumineuses et dont on le sépare mécaniquement par des lavages. On l'extrait par des procédés analogues à ceux employés pour l'argent, de quelques minerais pauvres dans lesquels il se trouve disséminé ou caché à l'œil.

Presque tout l'argent qu'on exploite est aurifère. On opère la séparation des deux métaux en chauffant le minérai avec de l'acide sulfurique concentré, qui transforme l'argent en sulfate et laisse l'or sous forme d'une poudre brune. On dissout le sulfate dans l'eau et on en précipite l'argent par le cuivre; on obtient ainsi du vitriol de cuivre comme produit secondaire. On opère de la même manière avec les anciennes monnaies d'argent qui renferment de l'or (*affinage*); ou bien l'argent aurifère réduit à l'état de tournure ou de division très-grande et additionné de  $\frac{1}{4}$ de son poids d'or, est dissous dans l'acide nitrique bouillant (*eau forte*), tandis que l'or reste insoluble (*inquartation*). L'or argentifère contenant beaucoup d'or est dissous dans l'eau régale qui transforme l'argent en chlorure insoluble. L'or est ensuite précipité de la dissolution par le sulfate ferreux.

**Propriétés.** — Métal jaune, cristallisable en octaèdres, plus mou que l'argent; c'est le plus malléable de tous les métaux; on peut le réduire en feuilles de O<sup>mm</sup>,0000113 d'épaisseur; O<sup>gr</sup>,053, donne un fil de 162<sup>m</sup>,4 de long; p. s. 19,5. Sous forme de poudre, il est brun; vu en feuille, par transparence, il est vert. Il est moins fusible que le cuivre Fondu, c'est un liquide vert bleuâtre qui se dilate beaucoup. L'or est volatil au chalumeau à gaz.

OXYDES. — L'or est de tous les métaux celui qui a le moins d'affinité pour l'oxygène, il est inaltérable à l'air, à toutes les températures. Il ne peut être oxydé que par voie indirecte. Il n'est soluble que dans l'eau régale qui le transforme en chlorure aurique. Il a un protoxyde et un peroxyde. Oxyde aureux, Au. Violet foncé; on l'obtient en décomposant le chlorure aureux par la potasse. Le chloride hydrique le décompose en or et en chlorure aurique. Le *pourpre de Cassius*, qui sert à préparer les rubis artificiels et qui est la plus belle couleur rouge employée pour peindre les porcelaines, semble être un stannate aureux particulier. C'est une poudre violet brunâtre que l'on obtient en mélangeant des dissolutions étendues de chlorure aurique et de chlorure stanneux, ou en traitant par l'acide nitrique un alliage d'or, d'étain et d'argent.

Oxyde aurique, Äu. Poudre brune, décomposable déjà à 245°. Il forme avec les bases des combinaisons salines dans lesquelles il joue le rôle d'acide. Il se sépare lorsqu'on sature une dissolution neutre de chlorure aurique par le carbonate sodique et qu'on porte le liquide à l'ébullition.

Sulfure aurique. On ne l'obtient pas en fondant de l'or avec du soufre, mais seulement en décomposant le chlorure aurique par le sulfide hydrique. Poudre noire, facilement décomposable par la chaleur; soluble dans le sulfure potassique.

L'or graphique est un minéral cristallin d'un blanc d'étain, c'est, en grande partie, une combinaison de tellure aurifère et de tellure argentifère; le *Tellure plombo-aurifère* est un minéral cristallin gris de plomb; c'est une combinaison de sulfide tellurique, de sulfure plombique et de tellurures d'or et d'argent.

Or fulminant. Combinaison qui détonne violemment par le choc, le frottement ou l'action de la chaleur et semble renfermer du nitrure aurique. On l'obtient sous forme de poudre d'un vert olive, en faisant agir de l'ammoniaque caustique sur l'oxyde aurique, et sous celle de poudre jaune brun, en précipitant une dissolution de chlorure auriqué par un excès d'ammoniaque.

CHLORURES D'OR. — Le chlorure aurique AuGl<sup>5</sup>, se produit lorsqu'on chauffe de l'or en feuilles dans du chlore; on le prépare ordinairement en dissolvant l'or dans l'eau régale. Le métal se combine au chloride hydrique et cristallise de la dissolution acide en longs cristaux



jaunes. Le chlorure aurique neutre, obtenu en évaporant la dissolution acide, est une masse rouge foncé, cristalline, déliquescente et soluble dans l'eau à laquelle elle communique une couleur orangée. A une douce chaleur, il se transforme en *chlorure aureux* AuGl blancjaunâtre; chauffé plus fortement il se décompose en or métallique et en chlore. La dissolution d'or colore la peau en rouge pourpre.

L'or est précipité à l'état métallique de la dissolution neutre par le phosphore, les acides phosphoreux, sulfureux et nitreux, les sels ferreux, le zinc, le cuivre, le fer et plusieurs autres métaux ; de plus par l'acide exalique et les alcaloïdes végétaux, surtout sous l'influence de la lumière. On utilise la précipitation de l'or par le vitriol de fer pour extraire l'or pur de celui qui contient du cuivre.—Les alcalis caustiques ne précipitent les solutions d'or, que sous l'influence de la chaleur ; l'ammoniaque en précipite de l'or fulminant. Le chlorure aurique forme avec les chlorures sodique et potassique des chlorures doubles, jaunes, cristallisables.

CYANURES D'OR. — Le cyanure aurique, AuGy<sup>3</sup>, cristallise avec de l'eau de cristallisation en tables très-solubles, incolores. Avec le cyanure potassique il forme un sel double qui cristallise facilement en grands cristaux. On l'obtient en mélant une dissolution de chlorure aurique neutre avec une solution chaude et concentrée de cyanure potassique.

Le cyanure aureux, GyAu, est une poudre insoluble dans l'eau, cristalline, d'un beau jaune; il forme avec le cyanure potassique un sel double qui cristallise en grands prismes incolores et qu'on obtient en dissolvant l'or fulminant, récemment précipité, dans une solution chaude de cyanure potassique. Le chloride hydrique précipite le cyanure aureux de sa dissolution.

Les dissolutions de ces cyanures doubles sont employées pour la dorure galvanoplastique.

ALLIAGES D'OR. — L'or peut être fondu avec la plupart des métaux que nous avons étudiés.  $\frac{4}{1920}$  de *bismuth* suffit pour rendre l'or cassant. 1 p. de *plomb* et 11 p. d'or donnent un alliage jaune pâle aussi fragile que le verre : 1 de *zinc* et 60 d'or forment un alliage cassant. Le *mercure* s'amalgame facilement avec l'or ; l'amalgame d'or sert à dorer les autres métaux. L'argent et le cuivre peuvent être fondus en toutes proportions avec l'or et augmentent sa dureté.

La plupart de l'or ouvré, notamment la monnaie d'or, est mélangée à une certaine quantité de cuivre ou d'argent déterminée par la loi, ou à ces deux métaux à la fois, car l'or pur serait trop mou.

Il y a trois titres pour les ouvrages d'or : le premier est 0,920, le second 0,840, et le troisième 0,750.

La tolérance dans la proportion de l'alliage est de 2 millièmes comme pour l'argent monnayé.

Voici en milligrammes la tolérance sur le poids de chaque pièce de monnaie.

Pièce de	100	francs.	•	•	•	•	32
Pièce de	50	francs.	•			•	32
Pièce de	20	francs.	•		•	•	13
Pièce de	10	francs.	•		•	•	6
Pièce de	5	francs.		•		•	5

Les frais de fabrication de la monnaie d'or sont de 6 fr. 70 cent. par kilog.

La tolérance pour les objets ouvrés est de 3 millièmes.

On détermine aussi par coupellation, la quantité d'or renfermé dans un alliage. L'or qui ne renferme que du cuivre est simplement traité par le plomb; celui qui renferme en même temps de l'argent est fondu avec 2 ou 3 fois son poids d'argent et 10 fois son poids de plomb, coupellé, puis l'argent est séparé de l'or par les procédés d'inquartation.

L'or est connu depuis les temps les plus reculés.

#### IVe GROUPE DES MÉTAUX.

#### 1. ETAIN.

**Etat naturel.** — Peu répandu ; presque uniquement à l'état d'oxyde (Cassitérite).

Extraction. — Le minerai d'étain pulvérisé et débarrassé des matières étrangères par les lavages et le grillage est fondu dans les hauts fourneaux ou dans des fourneaux à réverbères avec du charbon additionné d'un fondant. L'étain ainsi obtenu est purifié à une douce chaleur par de nouvelles fusions. L'étain des Indes orientales et celui de Cornouailles sont les plus purs. Les matières qui en altèrent la pureté sont l'arsenic, le plomb, le cuivre, etc.

**Propriétés.** — Presque blanc d'argent, très-brillant, cristallisable; il crie lorsqu'on le plie; plus mou que l'or et plus dur que le plomb; très-ductile, il peut être réduit en feuilles très-minces (*papier d'étain*), mais il a peu de tenacité; p. s. 7,29. Il fond à 228°.

OXYDES. — L'étain a trois degrés d'oxydation. Il est inaltérable à l'air. Fondu à l'air, il se recouvre d'une poudre blanche, cendres d'étain (oxyde impur). Au rouge blanc il brûle avec une flamme blanche éclatante. A chaud, de même qu'en présence des acides, il décompose l'eau et se dissout ainsi dans le chloride hydrique et dans l'acide sulfurique étendu avec dégagement d'hydrogène.

a) Oxyde stanneux, Sn. Poudre lourde, violet noir. Il s'enflamme facilement et brûle en se transformant en oxyde stannique blanc; c'est une base salifiable. On l'obtient par la dissolution de l'étain dans l'acide nitrique étendu et froid; il ne se dégage pas de gaz, mais il y a alors formation d'ammoniaque. On l'obtient à l'état d'hydrate blanc en décomposant le chlorure stanneux par le carbonate sodique. Si l'on chauffe cet hydrate avec une dissolution concentrée de potasse, il se transforme en oxyde stanneux anhydre, noir et cristallin.

b) Sesquioxyde stannique, Sn. On l'obtient et il se précipite sous

#### ÉTAIN.

forme de poudre blanche mucilagineuse, lorsqu'on fait bouillir du chlorure stanneux avec de l'hydrate ferrique.

c) Acide stannique, Sn. On le trouve cristallisé dans la nature à l'état de Cassitérite; sous cette forme il est d'un jaune brunâtre qui varie du brun au noir; ses faces sont brillantes, il est très-dur; p. s. 6,9; obtenu artificiellement, c'est une poudre blanche ou jaune, lourde et infusible. L'acide naturel et l'acide artificiel qui a été calciné, sont insolubles dans les acides. Il n'est réductible par le charbon qu'à une température très-élevée. L'acide stannique se comporte avec les acides énergiques comme une base faible.

On l'obtient par l'oxydation de l'étain à l'air ou par l'action de l'acide nitrique qui transforme avec promptitude l'étain en acide stannique hydraté; ou bien, en précipitant une dissolution aqueuse de chloride stannique par un carbonate alcalin. Il se forme du stannate potassique cristallisable, en même temps qu'il y a réduction de plomb, lorsqu'on chauffe ensemble de l'oxyde plombique, de l'étain et de la potasse en dissolution. Le cuivre placé dans cette solution s'étame parfaitement au contact de l'étain. Suivant le mode de préparation employé, l'acide stannique se trouve sous deux états isomériques différents, relativement à leur manière de se comporter avec les acides et les alcalis.

SULFURES D'ETAIN. — L'étain en fusion s'unit au soufre en devenant incandescent et donne du *Sulfure stanneux*, SnS, cristallin, lamelleux, gris de plomb. Le même corps se précipite en brun, lorsqu'on traite le chlorure stanneux par le sulfide hydrique.

Le sulfide stannique,  $SnS^2$ , forme des étailles cristallines tendres, brillantes, jaune d'or : il est connu sous le nom d'or mussif; on l'emploie pour bronzer. On le prépare en chauffant pendant longtemps un mélange de parties égales d'étain très-divisé, de soufre et de sel ammoniac. Chauffé au rouge, l'or mussif perd la moitié de son soufre. On l'obtient sous forme de précipité jaune amorphe, en traitant une dissolution de chloride stannique par le sulfide hydrique. Il est très-soluble dans les sulfures alcalins.

Digitized by Google

-

#### SELS D'ÉTAIN.

L'étain est précipité de la dissolution de ses sels à l'état métallique et cristallin par le zinc. Le sulfide hydrique précipite des sels stanneux, du sulfure stanneux brun noirâtre, et des composés stanniques du sulfide stannique jaune clair. La potasse caustique en précipite de l'oxyde stanneux ou de l'acide stannique hydratés, blancs, solubles tous deux dans un excès de potasse.

L'oxyde stanneux hydraté est insoluble dans l'ammoniaque, tandis que l'acide stannique hydraté s'y dissout. Les carbonates alcalins ne précipitent que de l'hydrate des dissolutions des sels des deux oxydes d'étain.

CHLORURES D'STAIN. — De la tournure d'étain mince s'enflamme spontanément dans le chlore et se transforme en *chloride stannique*, SnCl<sup>2</sup>, on obtient également ce composé en faisant passer du chlore sec sur du papier d'étain découpé et en distillant ensuite le chloride formé. Liquide incolore, lourd, volatil, très-fumant, p. s. 2,28; il bout à 120°. Il se combine avec l'eau pour former un hydrate cristallisable, dont la dissolution, portée à l'ébullition, laisse déposer tout l'étain à l'état d'acide stannique.

Le chlorure stanneux, SnGl, donne une masse solide, transparente, blanche, qui fond à 250° et peut être distillée à une température supérieure. On l'obtient en chauffant de l'étain dans le chloride hydrique gazeux, ou en dissolvant le métal dans le chloride hydrique concentré. Il cristallise de cette dissolution avec 2 at. d'eau en grands cristaux transparents (sel d'étain des teinturiers). Le sel d'étain du commerce peut servir de matière première pour la préparation du chlorure anhydre; dans ce but on le prive d'eau de cristallisation en le faisant fondre, puis on le distille dans une cornue en verre. Sa dissolution se décompose au contact de l'air. Il ramène beaucoup d'oxydes à des degrés inférieurs d'oxydation et même à l'état métallique, comme cela a lieu pour le mercure, par exemple. Versée dans du chlorure cuivrique, cette dissolution donne du chlorure cuivreux blanc.

Si l'on verse avec précaution une couche d'eau sur une dissolution concentrée de chlorure stanneux et qu'on place une tige d'étain dans le

#### TITANE.

liquide, l'étain se trouve réduit en grands prismes brillants au point de contact des surfaces des deux liquides.

ALLIAGES. — (Pour les alliages de l'étain avec le cuivre, voyez ce dernier métal.) L'étamage des glaces est un amalgame d'étain. L'étain ordinaire façonné pour les besoins des arts renferme  $\frac{1}{6}$  de plomb. En raison de son inaltérabilité et de sa difficulté à s'oxyder, l'étain sert à étamer le cuivre et la tôle. Le moiré métallique dépend de la texture cristalline de l'étain. On l'obtient en plongeant successivement pendant peu de temps le fer blanc dans l'eau régale étendue et dans la potasse.

L'étain a été connu de toute antiquité.

## 2. TITANE.

**Etat naturel.** — A l'état d'acide titanique seulement; assez répandu sous celui de titanate ferreux (fer titané).

**Préparation.** — En raison de l'affinité extraordinaire du titane pour le nitrogène, affinité telle que le nitrogène de l'air pénètre à travers les creusets pour se combiner au métal, on ne peut jusqu'ici obtenir du titane parfaitement pur qu'en procédant de la manière suivante : on place dans un tube de porcelaine ou de verre de Bohême, préalablement rempli d'hydrogène, deux nacelles dont l'une contient du fluotitanate potassique et l'autre du sodium et l'on chauffe peu à peu jusqu'au rouge, en faisant passer un courant d'hydrogène desséché et complétement privé d'air atmosphérique. Il faut placer la première la nacelle qui contient le sodium, afin que les vapeurs de ce métal soient entraînées par le courant d'hydrogène sur le sel titanique. Après refroidissement, on traite la masse par beaucoup d'eau chaude.

**Propriétés.** — Le métal ainsi obtenu est une poudre gris foncé, analogue au fer réduit par l'hydrogène; chauffé, il brûle dans l'air avec une flamme des plus éclatantes et se transforme en acide titanique. Il se dissout facilement, avec un vif dégagement d'hydrogène, dans le chloride hydrique pour former du chlorure titaneux. L'ammoniaque précipite de cette dissolution incolore de l'oxyde titaneux hydraté noir. Il décompose l'eau à 100°.

Le métal obtenu en calcinant à la température de la fusion du platine,

#### TITANE.

dans un creuset d'alumine, un mélange de chlorure titanique et de sodium ou d'aluminium, cristallise en prismes à base carrée et à faces striées. Il est violet foncé, presque noir. Il renferme du nitrogène; il est inattaquable par tous les agents connus et décompose l'eau à 100°.

Acide titanique, 'Ti. On le trouve dans la nature sous trois formes cristallines, le *Rutil*, la *Brookite* et l'Anatase. Le rutil qui est le minerai le plus commun, forme des cristaux très-durs, très-brillants, d'une couleur ordinairement brun rougeâtre ou jaunâtre. L'acide titanique artificiel est une poudre blanche qui devient jaune lorsqu'on la chauffe, et qui, sous l'influence d'une forte chaleur, prend une teinte brun clair et devient insoluble dans les acides et dans les alcalis.

Chlorure titanique, TiGl<sup>2</sup>. Pour l'obtenir, on mélange du rutil avec du charbon pulvérisé, on calcine la masse et on l'introduit après refroidissement dans une cornue tubulée en terre placée dans un fourneau à réverbère ; on fait alors passer un courant de chlore préalablement desséché sur le mélange, on recueille le chlorure qui distille, en perdant les premières parties qui renferment du chlorure silicique et on le rectifie plusieurs fois sur le mercure ; c'est un liquide incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées. On prépare l'acide titanique pur en traitant le chlorure titanique par l'eau froide et recueillant le produit sur un filtre. Le chlorure titanique entre en ébullition à 137°, il est soluble dans l'eau qu'il échauffe considérablement.

Sphène ou Titanite, 2Ċa Si + Ċa Ti<sup>3</sup>. Minéral bien cristallisé, en partie jaune et en partie brun.

Le fer titané, composé de  $\ddot{F}e \ddot{T}i^2$  et de  $\dot{F}e \ddot{T}i^2$ , est le minerai de titane le plus commun; il est noir de fer foncé, analogue au fer magnétique et dur; il cristallise suivant deux formes; sous l'une d'elles il est magnétique. Il existe aussi un oxyde titaneux,  $\ddot{T}i$ , et un oxyde titanique  $\ddot{T}^2$ , mais tous deux sont peu connus.

Nitrure titanique, TiN. On l'obtient en chauffant au rouge l'acide titanique dans un courant de gaz ammoniac. Il est d'une couleur cuivrée violette. En chauffant le chlorotitanate ammonique dans l'ammoniaque

#### TANTALE, NIOBIUM.

gazeux on produit le composé  $Ti^3N^2$  qui cristallise en écailles d'un éclat parfaitement métallique et d'une couleur de cuivre foncée. Ce composé fortement chauffé au rouge dans un courant de gaz hydrogène, donne  $Ti^5N^3$  en écailles d'un éclat métallique parfait et presque de couleur d'or. Tous ces composés fortement chauffés avec l'hydrate potassique dégagent de l'ammoniaque et réduisent les oxydes cuivrique et plombique en dégageant une vive chaleur et de la lumière.

Cyanonitrure titanique, TiGy + 3 Ti<sup>3</sup>N. On le rencontre assez fréquemment dans les scories des hauts-fourneaux, cristallisé en aiguilles infusibles, très-brillantes, d'une belle couleur cuivrée claire; p. s. 5,3. Chauffé dans le chlore sec, il donne du chlorure titanique liquide et un composé très-volatil qui se sublime en cristaux jaunes GyGl + 2 Ti Gl<sup>2</sup>.

Sulfide titanique, TiS<sup>2</sup>. Jaune-laiton foncé; très-combustible; on l'obtient en chauffant fortement au rouge l'acide titanique dans de la vapeur de sulfide carbonique.

Le titane a été découvert dans le fer titané, en 1791, par Grégor et dans le rutil, en 1794, par Klaproth.

#### 3. TANTALE. - 4. NIOBIUM.

**Etat naturel.** — Très-rares; ils n'existent qu'à l'état d'acides combinés aux bases, principalement dans les *Tantalites* ou *Colombites*. Ces minéraux noirs, rares, qu'on a considéré pendant longtemps, comme des sels formés par un seul acide, l'acide tantalique, renferment, en réalité, deux acides différents, mais qui ont entre eux une grande analogie, l'acide tantalique, Ta, et l'acide niobique. Les colombites de Bavière et de l'Amérique du Nord renferment de l'acide tantalique, celles de la Finlande et de la Suède, de l'acide niobique combinés, principalement aux oxydes ferreux et manganeux. Ces acides sont des poudres blanches tout à fait insolubles dans l'eau et dans les acides, et trèsanalogues aux acides stannique et titanique. On ne connaît leurs radicaux métalliques que sous forme d'une poudre noire, inoxydable par les acides et qui brûle facilement lorsqu'on la chauffe.



#### URANE.

Le tantale a été découvert en 1801 par Hatchett et Ekeberg, et le niobium en 1844 par H. Rose.

#### 5. URANE.

**Etat naturel.** — Çà et là ; toujours oxydé ; principalement à l'état d'oxyde uranoso-uranique (*Urane oxydulé*).

**Propriétés.** — Réduit du chlorure uraneux par le potassium, il forme une poudre gris foncé qui brùle dans l'air avec un vif éclat. Recouvert de chlorure sodique et fondu au rouge blanc, il donne un métal blanc jaunâtre, dur, semi-malléable; p. s. 18,4. Il prend une teinte jaune au contact de l'air. Il se dissout dans le chloride hydrique et se transforme en chlorure uraneux vert. L'urane a deux oxydes, un protoxyde et un sesquioxyde.

Oxyde uraneux, U. C'est une poudre noire, composée de petits cristaux; insoluble dans tous les acides, à l'exception de l'acide nitrique, qui le fait passer à un degré d'oxydation supérieur. On l'obtient en chauffant l'oxyde uranoso-uranique, ou le composé de chloruranate potassique et d'oxyde uranique dans l'hydrogène, ou avec du sel ammoniac; on peut encore le préparer en faisant bouillir la solution aqueuse de chlorure uraneux. Autrefois on le considérait comme l'urane métallique. Ses sels sont verts.

Oxyde uranique, Ü<sup>2</sup>. On n'a pu encore l'isoler que difficilement parce que c'est un acide faible qui entre toujours en combinaison avec la base qu'on emploie pour le séparer. Ses sels sont d'un beau jaune à reflets verdâtres. Les alcalis occasionnent dans leur dissolution un précipité jaune. Celui qu'on obtient avec l'ammoniaque, est, après avoir été desséché, une poudre jaune vif qui, chauffée, se transforme en oxyde uranoso-uranique en abandonnant de l'ammoniaque, de l'eau et du nitrogène. Il est soluble dans le carbonate ammonique auquel il communique une couleur jaune ; cette propriété est mise à profit pour séparer l'urane de tous les autres métaux. De cette dissolution un peu concentrée, se sépare, en petits cristaux jaune-citron, du carbonate uranico-ammonique. — Le sulfate uranico-potassique donne des cristaux jaune verdâtre vif.

#### TUNGSTÈNE.

L'Uranite est un minéral cristallisé d'un beau jaune; c'est du phosphate uranico-calcique. La *Chalkolithe*, minéral cristallisé d'un vert d'émeraude, est du phosphate uranico-cuivrique. Tous deux sont hydratés. Le cyanoferrite potassique occasionne, dans les sels uraniques, un précipité brun rouge intense. Le sulfide hydrique les colore en vert, sans les précipiter.

L'oxyde uranoso-uranique,  $\dot{U}\ddot{U}^2$ , forme l'uranpecherz ou pechurane, minéral qui se présente en masses dures, lourdes et noires. On le prépare par la calcination de l'oxyde uranico-ammonique ou du nitrate uranique. Les acides ne le dissolvent que difficilement en produisant une solution verte. Il est très-soluble, par contre, dans l'acide nitrique, qui le transforme en nitrate uranique jaune.

Le chlorure uraneux, UGI, se sublime en cristaux vert foncé, lorsqu'on calcine un mélange d'oxyde uraneux et de charbon dans un courant de chlore. Il se dissout dans l'eau, en l'échauffant et en la colorant en vert foncé; lorsqu'on fait bouillir la dissolution, il se transforme en chloride hydrique et en oxyde uraneux noir qui se précipite. L'ammoniaque y occasionne un précipité d'oxyde uraneux hydraté brun noirâtre.

L'oxychloruranate potassique,  $3KGl + U^2Gl3\ddot{U}^2$ , forme des cristaux jaune verdâtre vif. On l'obtient en dissolvant l'oxyde uranique dans le chloride hydrique, mélangeant cette dissolution à une autre de chlorure potassique et concentrant. Si on le chauffe dans l'hydrogène, tout l'urane se transforme en oxyde uraneux noir cristallin.

L'oxyde uraneux s'emploie pour peindre les porcelaines en noir, parce qu'il donne la couleur la plus belle et celle qui résiste le mieux au feu.

Découvert par Klaproth en 1789.

6. TUNGSTÈNE (VOLFRAM, SCHRELIUM).

Etat naturel. — Rare. Seulement à l'état d'acide, plus ordinairement dans le wolfram.

Propriétés. - Gris de fer, cassant, très-dur; p. s. 17; très-peu

#### $\mathbf{258}$

#### TUNGSTÈNE.

fusible, inaltérable à l'air, difficilement oxydable par les acides. Pulvérisé et chauffé au contact de l'air, il se transforme en acide tungstique.

Acide tungstique, W. Poudre insipide, jaune de soufre; le moyen le plus simple pour l'obtenir, consiste à décomposer le tungstate calcique naturel ou le wolfram par l'acide nitrique. Soluble dans les alcalis caustiques, avec lesquels il forme des tungstates cristallisables; sous l'influence de la chaleur, les acides précipitent de cette dissolution de l'acide tungstique jaune qui n'est pas tout à fait pur. Le sel ammonique double calciné, abandonne de l'acide tungstique pur. - Au contact du zinc et du chloride hydrique liquide, l'acide tungstique devient d'abord bleu foncé, puis se transforme en écailles d'oxyde tungstique, WO2 rouge de cuivre et doué de l'éclat métallique. Cet oxyde se produit aussi sous forme d'une poudre brune, lorsqu'on chauffe au rouge naissant l'acide tungstique dans l'hydrogène. A une chaleur rouge, l'acide tungstique, surtout celui qui contient un alcali, est réduit par l'hydrogène ; il l'est également par l'ammoniaque gazeuse ; à une température plus basse, au contraire, on obtient, dans ce dernier gaz, un corps noir qui est une combinaison d'oxyde tungstique, de tungstamide et de nitrure tungstique.

 $\dot{N}a\ddot{W} + \ddot{W}\ddot{W}$ , il cristallise en cubes jaune d'or, d'un éclat parfaitement métallique; il se produit, lorsqu'on chauffe dans l'hydrogène le tungstate sodique acide, obtenu en saturant par l'acide tungstique le sel neutre en fusion. Il est insoluble dans les acides et dans les alcalis.

CHLORURE DE TUNGSTÈNE. — Le tungstène métallique brûle dans le chlore et se transforme en *chlorure tungsteux*, WGl<sup>2</sup>, très-volatil, qui se sublime en cristaux rouges, fusibles. Au contact de l'eau, il se décompose instantanément en oxyde d'un rouge brun et en chloride hydrique. L'oxyde tungstique, chauffé dans le chlore, se transforme en une masse jaune, 2WO<sup>3</sup> + WGl<sup>3</sup>, qui se sublime en écailles cristallines et se décompose au contact de l'eau en acide tungstique et en chloride hydrique.

La Scheelite, CaW, est un minéral d'une densité de 6,0, cristallisé en octaèdres quadrangulaires incolores.

#### MOLYBDÈNE.

Le wolfram, (FeMn)W, qui est le minerai de tungstène le plus répandu, forme de grands cristaux, noir de fer, d'un éclat métallique; d'une densité de 7.

L'acide tungstique a été découvert en 1781, dans le minerai de tungstène, par Scheele.

#### 7. MOLYBDÈNE.

**Etat naturel.** — Rare, surtout à l'état de molybdate plombique et de sulfide molybdique.

**Propriétés.** — Blanc, très-brillant, cassant; p. s. 8,6; éminemment réfractaire. Soluble dans l'acide nitrique.

OXYDES. - Le molybdène a trois oxydes: un protoxyde noir, MoO, un oxyde brun, MoO<sup>2</sup>, qui sont tous deux des bases, et un acide, MoO<sup>3</sup>. L'acide molybdique est blanc, cristallin, très-brillant, fusible au rouge et sublimable en aiguilles brillantes. Un peu soluble dans l'eau ; réductible par l'hydrogène à une haute température en molybdène métallique. Les molybdates alcalins sont incolores, solubles et cristallisables. Le molybdate ammonique forme de grands cristaux. Sa dissolution, décomposée par un phosphate et l'acide nitrique et chauffée, donne un beau précipité jaune, pulvérulent, de phosphate ammonico-molybdique. C'est une réaction qui fait découvrir dans un liquide les plus petites traces d'acide phosphorique. Avec le chloride hydrique et le zinc, les molybdates alcalins prennent une couleur bleu foncé due à du molybdate molybdique. Le molybdate plombique constitue un minéral cristallin, jaune, le plomb molybdaté. C'est la matière première avec laquelle on prépare d'ordinaire l'acide molybdique. On le mélange avec moitié de son poids de carbonate sodique et un excès de charbon en poudre, on calcine pendant longtemps la masse, on enlève par l'eau le molybdate sodique qui s'est formé, on sature la dissolution par l'acide nitrique, et on dissout dans l'eau le nitrate sodique.

SULFURES DE MOLYBDÈNE. — Sulfure molybdeux, MoS<sup>2</sup>. Minéral en masses lamelleuses, gris de plomb, d'un éclat métallique, analogue au graphite; chauffé dans un tube, au milieu de l'air, il se transforme en acide molybdique qui se sublime en aiguilles brillantes. Le sulfide

molybdique, MoS<sup>3</sup>, forme, avec les sulfures alcalins, des sels solubles. Le sulfomolybdate potassique, KS. MoS<sup>3</sup>, est doué d'un éclat métallique vert par réflexion et rouge de rubis par transparence. La dissolution est rouge foncé. Les acides en précipitent du sulfide molybdique brun foncé, qui se transforme, sous l'influence de la chaleur, en sulfure molybdeux gris.

Les chlorures molybdeux et molybdique sont des corps solides susceptibles d'être sublimés.

Découvert par Scheele, en 1778.

#### 8. VANADIUM.

**Etat naturel.** — Très-rare jusqu'ici ; à l'état de vanadate plombique et de vanadate cuivrique. Il existe en petite quantité dans le minerai d'urane et dans quelques minerais de fer, par conséquent dans quelques fers et dans certaines fontes.

**Propriétés.** — Connu seulement à l'état pulvérulent. Il possède les mêmes degrés d'oxydation que le molybdène. L'acide vanadique, VO<sup>3</sup>, est rouge brun, très-fusible ; il cristallise par le refroidissement ; il forme avec les bases des sels incolores, jaunes ou rouges. Lorsqu'on fond les minéraux qui renferment du vanadium avec du salpêtre, il en résulte du vanadate potassique soluble dans l'eau; le sel ammoniac versé dans cette dissolution en précipite du vanadate ammonique blanc, pulvérulent qui abandonne, lorsqu'on le chauffe à l'air, de l'acide vanadique.

Découvert par Sefström, en 1830.

#### 9. CHROME.

**Etat naturel.** — Seulement oxydé, surtout dans le fer chromé (Oxyde chromico-ferreux), plus rarement à l'état de chromate plombique; en petite quantité dans la serpentine.

**Préparation et propriétés.** — Pour obtenir le chrome métallique, on calcine, dans un creuset de chaux, l'oxyde provenant du chromate mercurique, avec une quantité de charbon exactement suffisante pour opérer la réduction de tout l'oxyde; par ce procédé on obtient du chrome

pur; il ne peut en effet renfermer de carbone, puisque la totalité du charbon a été employée à la réduction, il ne saurait non plus renfermer d'oxyde, car l'excès de ce dernier, s'il y en avait un, s'unirait à la chaux pour former du chromite calcique. Métal très-dur, très-brillant, gris d'acier; p. s. 6,0; inattaquable par les acides sulfurique et nitrique, soluble dans le chloride hydrique; inaltérable à l'air.

OXYDES. — Le chrome a trois degrés d'oxydation : un protoxyde, un oxyde et un acide.

a) Oxyde chromeux, Cr, connu seulement à l'état d'hydrate brun, tellement oxydable qu'il décompose l'eau.

b) Oxyde chromique, Gr. Poudre infusible, verte; ou en cristaux noir verdâtre, d'un éclat semi-métallique, excessivement durs, isomorphes avec l'alumine et l'oxyde ferrique; presque insoluble dans les acides, lorsqu'il a été chauffé; non réductible par l'hydrogène; réductible par le charbon au rouge blanc seulement. L'un des principes colorants de l'émeraude et du rubis; on l'emploie comme couleur verte pour peindre les porcelaines, parce qu'il est inaltérable au feu (V. plus bas sa préparation).

L'oxyde chromico-ferreux, FeËr, forme le minerai de fer chromé qu'on trouve en couches épaisses dans la serpentine. Il est noir, opaque, semi-métallique; p. s. 4,5; parfois cristallisé en octaèdres réguliers, il est donc isomorphe avec le fer magnétique (Cf., p. 192).

Les sels chromiques peuvent s'obtenir avec la couleur bleu violet ou verte. De la dissolution violette, l'ammoniaque précipite un hydrate d'un vert violet, soluble dans l'ammoniaque concentrée qu'il colore en rouge-rubis; de la dissolution verte, cet alcali précipite un hydrate gris verdâtre, soluble dans les acides et les alcalis, qu'il colore en vert émeraude. Tout l'oxyde de cette dernière dissolution est précipité à l'état d'hydrate par la chaleur. Le sulfhydrate ammonique précipite l'oxyde chromique hydraté des dissolutions des sels chromiques.

Sulfate chromico-potassique,  $\dot{KS} + \ddot{G}r\ddot{S}^3 + 24$  aq. Alun de chrome. Il forme des octaèdres rouge-améthiste foncé. Soluble dans l'eau

qu'il colore en violet verdâtre. La dissolution devient verte par la chaleur et renferme alors les deux sels séparés l'un de l'autre (V. plus bas sa préparation). Il cristallise en toutes proportions avec les aluns de fer et d'alumine.

Oxalate chromico-potassique,  $(3\ddot{K}\ddot{G} + \ddot{G}\ddot{G}^3) + 6$  aq. Colonnes rhomboédriques, noires par réflexion, bleues par transparence. Sa dissolution n'est précipitée ni par l'ammoniaque ni par aucun sel de chaux. On l'obtient en faisant bouillir le mélange suivant :

Bichromate potassique	•	•	•	•	•	19 p.
Oxalate potassique neutre	•	•	•	•	•	23 p.
Acide oxalique	•	•	•	•	•	55 p.

On évapore à siccité et tout le sel cristallise.

c) Acide chromique, Cr. Il cristallise en prismes d'un rouge vif, déliquescents, d'une saveur âpre et amère ; il colore la peau en jaune ; très-soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune brun. Chauffé au delà de son point de fusion, il se décompose en oxyde vert et en oxygène. Il devient incandescent dans le gaz ammoniac et dans la vapeur d'alcool et se transforme également en oxyde chromique vert. Il dégage du chlore au contact du chloride hydrique.

Les chromates sont tous colorés, et la plupart ont des couleurs magnifiques; les chromates alcalins et terreux sont jaunes. Les sels plombiques occasionnent, dans les dissolutions des chromates alcalins, un précipité jaune orange; les sels mercureux, un précipité rouge brique; les sels argentiques, un précipité rouge pourpre foncé brunâtre.

Chromate potassique neutre, KCr. Il forme de beaux cristaux jaunes, transparents, inaltérables à l'air, de la forme du sulfate potassique; trèssoluble dans l'eau, qu'il colore d'une manière extraordinaire.

Bichromate potassique, KCr<sup>2</sup>. Il constitue de grands cristaux, anhydres, très-fusibles, d'une belle couleur rouge jaunâtre. L'acide sulfurique, versé en excès dans une dissolution de bichromate saturée à chaud, précipite l'acide chromique en cristaux rouge cinabre.

Mélangé avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, il s'échauffe fortement, la dissolution verdit, et donne ensuite des cristaux d'alun de chrome. L'acide sulfureux produit le même résultat. Si l'on chauffe le bichromate potassique avec du carbonate sodique, du sel ammoniac et  $\frac{1}{4}$ de son poids de farine, l'acide chromique est réduit en oxyde chromique vert qu'on sépare en traitant la masse par l'eau. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le chromate potassique dégage de l'oxygène et se transforme en sulfate chromique double.

Le bichromate potassique est une matière très-importante employée pour les teintures rouges ou jaunes. C'est le corps employé pour toutes les préparations des composés du chrome, car c'est le produit technique qu'on extrait du minerai de fer chromé. Le minerai tinement pulvérisé est fondu dans un fourneau à réverbère, avec de la potasse et du salpêtre; on enlève par lixiviation le sel neutre formé, on acidule la dissolution avec l'acide nitrique ou l'acide acétique, on filtre pour séparer l'acide silicique qui se dépose, et on fait cristalliser par évaporation.

Chromate ammonique, NH<sup>4</sup>Cr. Il donne des cristaux jaunes, trèssolubles; le bichromate, des cristaux volumineux, rouge grenat. Il se transforme à 200°, avec dégagement de lumière et de chaleur, en oxyde vert très-volumineux.

Chromate barytique, BaCr, précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau.

Chromate plombique, PbCr. Minéral (Plomb chromaté) qu'on trouve dans la nature en beaux cristaux orangés; le chromate artificiel est une poudre orangée insoluble dans l'eau. C'est la plus belle couleur jaune employée en peinture (Jaune de chrome); on l'obtient en précipitant le chromate potassique par un sel plombique. Le chromate plombique basique, 2PbO.CrO<sup>5</sup>, est presque de la couleur du cinabre et cristallin; on l'obtient en fondant ensemble du chromate neutre et du salpêtre et lessivant; on le prépare encore en faisant bouillir le sel neutre récemment précipité avec une dissolution de chromate potassique neutre, qui se transforme en sel acide; ou enfin en

précipitant un sel plombique par le chromate potassique auquel on a préalablement mêlé de la potasse caustique.

Chromate mercurique, Hg<sup>3</sup>Cr. On l'obtient en précipitant le chlorure mercurique par le sel potassique neutre; précipité rouge brique.

Le chromate mercureux basique,  $2Hg^2O.CrO^3$ , obtenu en précipitant le nitrate mercureux par le sel potassique neutre est un précipité analogue. Chauffé avec l'acide nitrique étendu, il se transforme en un beau sel neutre rouge et cristallin,  $Hg^2O.CrO^3$ . Ces sels soumis à l'action de la chaleur rouge, laissent pour résidu de l'oxyde chromique vert.

Chromate argen<sup>1</sup>:que, ÀgCr<sup>2</sup>; obtenu par double décomposition, c'est un précipité rouge pourpre; une lame d'argent, placée dans une dissolution de bichromate potassique acidulée par l'acide sulfurique, se recouvre de cristaux brillants, rouge foncé, de chromate argentique, tandis qu'il se forme de l'alun de chrome.

Nitrure chromique. Il se produit lorsqu'on chauffe du chlorure chromeux dans le gaz ammoniac. Pulvérisé, il est brun noir de fer. Il dégage de l'ammoniaque lorsqu'on le fond avec de l'hydrate potassique; il se transforme, en brûlant dans l'air, en oxyde chromique vert.

Sulfure chromique, GrS<sup>3</sup>. On l'obtient en chauffant le chlorure chromique dans le sulfide hydrique gazeux ou en fondant un mélange d'oxyde chromique et de sulfure potassique à une très-forte chaleur. Gris de fer, semi-métallique; il se transforme en oxyde, en brûlant dans l'air.

CHLORURES DE CHROME. — Chlorure chromeux, CrGl. On l'obtient en portant au rouge le chlorure chromique dans l'hydrogène. Il est blanc, soluble dans l'eau qu'il colore en bleu. La dissolution s'oxyde promptement à l'air. Les alcalis en précipitent de l'hydrate chromeux brun.

Chlorure chromique, GrGl<sup>3</sup>. On l'obtient en écailles cristallines, couleur fleurs de pêchers, en chauffant au rouge un mélange d'oxyde chromique et de charbon dans du chlore gazeux. Il est insoluble dans l'eau; mais il s'y dissout instantanément, en la colorant en vert, si l'on

:

265

ajoute une trace de chlorure chromeux. On peut l'obtenir également sous cette forme, en dissolvant l'hydrate dans le chloride hydrique.

Le chloride chromique, CrGl<sup>3</sup>, est inconnu à l'état d'isolement. Si, dans une cornue tubulée, l'on arrose, avec 12 éq. d'acide sulfurique concentré, un mélange préalablement fondu de 3 éq. de sel de cuisine, 3 éq. de chromate potassique neutre, tandis que la masse entre en éhullition, il distille un liquide rouge-sang qui bout à 130° et répand d'épaisses fumées; c'est une combinaison de chloride chromique et d'acide chromique (bichromate chlorochromique), CrCl<sup>3</sup> + 2CrO<sup>3</sup>, qu'on peut aussi considérer comme l'acide chlorochromique représenté par CrO<sup>2</sup>Gl. Ce liquide enflamme l'alcool, et se décompose, au contact de l'eau, en acide chromique et en chloride hydrique. Conduit, à l'état de vapeur, dans un tube faiblement rougi, il se décompose en oxygène, en chlore et en oxyde chromique; ce dernier se sépare alors en cristaux réguliers d'un vert foncé et très-brillants.

Bichromate chloropotassique, KCr.CrGl (ou KGl + 2Cr?). On l'obtient en chauffant une dissolution de bichromate potassique avec du chloride hydrique. Grands prismes rouge jaune. Il est décomposé par l'eau. Soluble, sans décomposition, dans le chloride hydrique.

Fluoride chromique, CrF<sup>3</sup>. Liquide jaune rougeâtre, éminemment volatil, répandant dans l'air des nuages épais d'une couleur orangée; sa vapeur, qui attaque d'une manière très-dangereuse les organes respiratoires, laisse déposer, sur les corps humides, une masse rouge cinabre de consistance laineuse et qui est de l'acide chromique cristallisé. Il se décompose, au contact de l'eau, en fluoride hydrique et en acide chromique, qu'on peut séparer complétement par évaporation. Le fluoride chromique convient donc très-bien pour la préparation de l'acide . chromique pur. On prépare ce composé en distillant, dans une cornue de platine ou de plomb, un mélange de spathfluor et de chromate potassique avec de l'acide sulfurique fumant.

Le chrome a été découvert par Vauquelin en 1797, dans le plomb chromaté.

Digitized by Google

# QUI PERMETTENT DE RECONNAÎTRE ET DE SÉPARER LES COMPOSÉS INORGANIQUES LES PLUS RÉPANDUS.

Oxydes. — Les oxydes des métaux nobles et les hyperoxydes calcinés dégagent de l'oxygène, reconnaissable par la propriété qu'il possède d'enflammer un éclat de bois incandescent. Les autres oxydes, mélangés à du charbon et calcinés, dégagent de l'acide carbonique ou de l'oxyde carbonique, et, chauffés au rouge dans l'hydrogène, donnent naissance à de l'eau, le métal étant réduit à l'état métallique. D'autres oxydes, dont l'oxygène n'est pas mis en liberté par ces procédés, donnent, lorsqu'on les calcine dans le chlore avec du charbon, du chloride carbonique et de l'oxyde carbonique inflammable. Les oxacides et les oxybases se reconnaissent déjà à la propriété qu'ils possèdent de se combiner les uns avec les autres.

**Sulfures métalliques.** — Plusieurs sulfures, chauffés dans un tube, donnent un sublimé de soufre. Beaucoup dégagent au rouge et au contact de l'air de l'acide sulfureux, reconnaissable à son odeur. Quelques-uns, chauffés au rouge, donnent, avec l'hydrogène, du sulfide hydrique. Dissous dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, ils donnent de l'acide sulfurique ou forment un dépôt de soufre. Le salpêtre, calciné avec les sulfures métalliques, se transforme en sulfate potassique. Fondus au chalumeau sur le charbon avec du carbonate sodique, ils donnent du sulfure sodique soluble dans l'eau et dégagent, avec les acides, du sulfide hydrique précipitant en noir la solution de plomb et noircissant l'argent humide ; et colorant en rouge pourpre une goutte de nitroprussiate sodique.

Séléniures métalliques. — Calcinés, ils dégagent l'odeur du sélénium; ou chauffés dans un tube, ils donnent un sublimé rouge de sélénium. Fondus sur le charbon avec du carbonate sodique, ils donnent du séléniure sodique, soluble dans l'eau qu'il colore en rouge et de laquelle le sélénium se sépare promptement au contact de l'air, avec une couleur rouge. Calcinés avec du salpêtre, ils donnent du séléniate potassique (V. Séléniates).

Tellurures métalliques. — Ils se comportent, sous l'influence de la chaleur, des alcalis et du charbon, comme les séléniures. La dissolution de tellurure sodique est d'un rouge pourpre et laisse déposer trèspromptement, au contact de l'air, le tellure sous forme de poudre grise; calcinés avec du salpêtre et du carbonate sodique, ils donnent des tellurates (V. ces sels).

**Phosphures métalliques.** — Si on les calcine avec un mélange de salpêtre et de carbonate sodique, ils donnent des phosphates alcalins. L'acide nitrique les oxyde et les fait passer à l'état de phosphates (V. *Phosphates*).

Arséniures métalliques.— Calcinés à l'air, ils donnent généralement une fumée blanche et une odeur d'arsenic, et chauffés dans un tube, ils donnent, le plus souvent, un sublimé d'arsenic. Avec l'acide nitrique, ils forment de l'acide arsénieux ou arsénique; calcinés avec un métange de salpêtre et de carbonate sodique, ils donnent un arséniate alcalin. Fondus avec du carbonate sodique et du soufre, ils donnent un sulfarséniate soluble dans l'eau (V. Arséniates).

Antimoniures métalliques. — Calcinés à l'air, ils répandent une fumée blanche, inodore. Fondus avec du soufre et du carbonate sodique, ils produisent un sulfantimoniate soluble dans l'eau. Dissous dans l'acide

nitrique, ils laissent déposer de l'acide antimonieux ou antimonique sous forme d'une poudre blanche. Leur dissolution dans l'eau régale mêlée à l'eau, laisse précipiter de l'acide antimonique blanc.

**Carbures métalliques.** — Dissous dans les acides, ils abandonnent la plus grande partie de leur carbone, sous forme de poudre noire ou de lamelles graphitoïdes. Ceux qui renferment des métaux décomposant l'eau, dégagent, lorsqu'on les dissout dans le chloride hydrique, du carbure bydrique infect, et laissent déposer du charbon.

Chlorures métalliques. — Ceux des métaux qui décomposent l'eau, dégagent du chloride hydrique avec l'acide sulfurique concentré, ou du chlore, si on les mélange à du peroxyde manganique. Ceux qui sont solubles donnent, avec le nitrate argentique, un précipité blanc de chlorure argentique, caséeux, devenant violet à la lumière, insoluble dans l'acide nitrique, très-soluble dans l'ammoniaque; ils donnent avec le nitrate mercureux un précipité blanc, pulvérulent, de chlorure mercureux. Les chlorures insolubles, calcinés avec du carbonate sodique, forment du chlorure sodique.

Bromures métalliques. — Chauffés dans le chlore, ils donnent des vapeurs rouges de brome. Le chlore ou l'eau chlorée séparent de leurs dissolutions, du brome reconnaissable par la coloration jaune de sa dissolution et qu'on peut enlever en agitant le liquide avec de l'éther. Avec le nitrate argentique, mêmes réactions que les chlorures. Calcinés avec du carbonate sodique, ils donnent du bromure sodique.

**Iodures métalliques.** — L'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses ou l'eau chlorée, ajoutés goutte à goutte, séparent des iodures solubles de l'iode reconnaissable à sa couleur noire, à ses vapeurs violettes lorsqu'on le chauffe, ou à sa réaction sur la fécule. Le nitrate argentique précipite des iodures solubles de l'iodure argentique jaunâtre très-peu

۰.

soluble dans l'ammoniaque. Avec le nitrate plombique, ils donnent un précipité jaune; avec le nitrate mercurique, un précipité rouge écarlate; avec le nitrate palladeux, un précipité noir. Mélangés et chauffés avec une dissolution de sulfate cuivrique dans l'acide sulfureux, ils donnent un précipité blanc d'iodure cuivreux qui, chauffé avec du peroxyde manganique, dégage des vapeurs violettes d'iode. Les iodures insolubles calcinés avec du carbonate sodique, donnent de l'iodure sodique.

Fluorares. — Placés dans un creuset de platine, et arrosés d'acide sulfurique concentré, ils dégagent, en s'échauffant, des vapeurs acides de fluoride hydrique corrodant le verre et y formant un dessin sur les traits enlevés d'une couche de cire mince. Les fluorures solubles ne sont pas précipités par le sel argentique. Mêlés à de la silice et arrosés d'acide sulfurique, ils dégagent, par la chaleur, des vapeurs de fluoride silicique qui n'attaquent pas le verre, et qui, conduites à travers une dissolution de carbonate sodique, laissent déposer de la silice à l'état gélatineux. Les fluosilicates métalliques dégagent des vapeurs du même gaz avec l'acide sulfurique, sans addition de silice. Calcinés avec du carbonate sodique, certains fluorures métalliques donnent du fluorure sodique.

**Cyanures.** — La plupart dégagent, avec le chloride hydrique du cyanide hydrique, reconnaissable à son odeur. Chauffés avec du salpêtre, ils brûlent et forment du carbonate potassique. Calcinés avec du carbonate sodique, ils donnent du cyanure sodique, dont la dissolution dans l'eau décomposée successivement par un sel ferroso-ferrique et par le chloride hydrique, donne du bleu de Prusse; ou qui, saturée par l'acide nitrique, dégage l'odeur de cyanide hydrique et donne, avec le nitrate argentique, un précipité blanc floconneux de cyanure argentique.

Sulfates. — Les sulfates solubles donnent, avec les sels barytiques, un précipité blanc tout à fait insoluble dans tous les acides. Ils donnent



également un précipité avec les sels plombiques; mais ce dernier n'est pas tout à fait insoluble, et le tartrate ammonique, notamment, en dissout une grande quantité. Les sulfates insolubles calcinés avec du carbonate sodique, donnent du sulfate sodique. Chauffés fortement sur le charbon avec du carbonate sodique, dans la flamme intérieure du chalumeau, ils forment du sulfure sodique qui, humecté d'eau, noircit l'argent et donne une couleur pourpre avec une goutte de dissolution de nitroprussiate sodique.

**Hyposulfates.** — Ils dégagent de l'acide sulfureux et laissent un sulfate pour résidu, quand on les calcine; leur dissolution ne précipite pas directement les sels barytiques; mais elle y occasionne un précipité lorsqu'on fait bouillir après avoir ajouté de l'acide nitrique.

Sulfites. — Traités par les acides, ils répandent l'odeur d'acide sulfureux sans laisser déposer de soufre. Si l'on y verse du chloride hydrique et du sulfide hydrique, ils laissent déposer du soufre.

Hyposulfites. — Leurs dissolutions, au contact des acides, dégagent de l'acide sulfureux et laissent déposer du soufre. Chauffés dans un tube, ils donnent un sublimé de soufre et un résidu formé par un mélange de sulfate et de sulfure métalliques. Ils donnent, avec le nitrate argentique, un précipité blanc qui noircit promptement.

Séléniates et sélénites. — Les séléniates se comportent, avec les sels barytiques, comme les sulfates ; à la flamme extérieure du chalumeau, ils répandent l'odeur du sélénium et donnent sur le charbon du sélénium métallique. Calcinés avec du carbonate sodique, ils donnent du séléniate sodique ; si l'on mélange ce dernier avec du sel ammoniac et qu'on chauffe, le sélénium est réduit à l'état libre. De plus, si l'on fait bouillir la dissolution avec du chloride hydrique concentré, l'acide sélénique est ramené, avec dégagement de chlore, à l'état d'acide sélé-

nieux qui, mêlé à de l'acide sulfureux, donne du sélénium rouge. Les sélénites répandent, à la flamme extérieure du chalumeau, l'odeur du sélénium, et l'acide sulfureux les réduit immédiatement en sélénium rouge. Le sulfide hydrique précipite de leurs dissolutions additionnées de chloride hydrique, du sulfide sélénieux jaune.

Tellurates et tellurites. — Leurs dissolutions dans le chloride hydrique concentré, mélangées à de l'acide sulfureux, donnent, par la. chaleur, du tellure sous forme de poudre grise.

**Nitrates.** — Ils décrépitent sur les charbons incandescents. Ceux qui renferment des alcalis fixes, laissent, comme résidu, une masse alcaline. Mélangés avec du sulfate cuivrique anhydre ou avec de la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique concentré, et chauffés dans un tube, ils dégagent des vapeurs rutilantes. Leur dissolution, colorée par une goutte de solution d'indigo, et mélangée à de l'acide sulfurique, se décolore par la chaleur. Une dissolution de sulfate ferreux dans l'acide sulfurique concentré, prend une couleur violette par l'addition d'une très-petite quantité d'un nitrate quelconque et devient noir brun, par une plus forte proportion de sel.

Nitrites. — Ils dégagent, avec les acides, des vapeurs rutilantes.

**Phosphates.** — Les phosphates solubles donnent, avec le nitrate argentique, un précipité jaune également soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. Lorsqu'ils ont été calcinés, ils donnent avec le sel argentique un précipité blanc. Mélangés avec du sel ammoniac et une dissolution concentrée de sulfate magnésique, ils donnent un précipité blanc pulvérulent, qui ne se forme pas de suite dans les dissolutions étendues, à moins qu'on ne les agite. On calcine les phosphates insolubles avec du carbonate sodique pour pouvoir obtenir ces réactions, et l'on extrait le phosphate sodique à l'aide de l'eau; ou bien on les dissout dans l'acide nitrique en neutralisant, autant que possible, par l'ammoniaque, ou bien on les précipite de leur dissolution par quelques gouttes d'ammoniaque et l'on verse du nitrate argentique sur le précipité, qui jaunit alors. Quelques-uns jaunissent immédiatement par le nitrate argentique. Dans un liquide, les plus petites quantités d'acide phosphorique sont accusées, par une coloration ou un précipité jaune pulvérulent, lorsqu'on traite ce liquide par le molybdate ammonique, qu'on décompose ensuite par l'acide nitrique en excès et qu'on chauffe.

**Phosphites et hypophosphites.** — Ils dégagent de l'hydrogène ou du phosphure hydrique lorsqu'on les calcine, et se transforment en phosphates. Les phosphites précipitent l'eau de chaux, qui n'est pas précipitée par les hypophosphites. Ils réduisent l'argent et le mercure de leurs dissolutions salines.

**Arséntates.** — Chauffés sur le charbon avec du carbonate sodique, à la flamme intérieure du chalumeau, ils répandent une forte odeur d'ail. Les sels solubles donnent, avec le nitrate argentique, un précipité rougeâtre, également soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique; et avec l'ammoniaque, le sel ammoniac et le sulfate magnésique, un précipité blanc, cristallin. Leur dissolution, additionnée de chloride hydrique, précipite, au bout d'un certain temps, du sulfide arsénieux jaune, quand on les traite par le sulfide hydrique. Le précipité se forme tout de suite, lorsqu'on réduit l'acide dans sa dissolution par l'acide sulfureux et qu'on fait bouillir. Si l'on mélange leur dissolution neutre avec du sulfhydrate ammonique, qu'on la porte à l'ébullition et qu'on y ajoute du chloride hydrique, il se sépare du sulfide arsénieux jaune. On décompose préalablement les sels insolubles par le carbonate sodique et par la chaleur, ou bien on retire immédiatement l'arsenic par le sulfure ammonique.

Arsénites. — Chauffés avec du carbonate sodique, dans la flamme intérieure du chalumeau, ils donnent l'odeur alliacée de l'arsenic.

18

Chauffés dans un tube, les uns donnent un sublimé cristallin d'acide arsénieux. les autres un sublimé d'arsenic et laissent un arséniate pour résidu. Calcinés avec du cyanure potassique, ils donnent un sublimé d'arsenic métallique miroitant. Les sels solubles donnent avec le nitrate argentique, un précipité jaune soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. Additionnés de chloride hydrique, ils donnent avec le sulfide hydrique, un précipité jaune instantané. Le cuivre réduit l'arsenic de leurs dissolutions acides et se recouvre d'une couche blanche métallique. Si l'on verse une dissolution d'acide arsénieux, ou d'acide arsénique. dans un liquide au sein duquel il se dégage de l'hydrogène produit par du zinc et de l'acide sulfurique étendu, il se dégage de l'arséniure hydrique. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube de verre étroit rougi en un point, l'arsenic se sépare à côté de ce point sous forme d'anneau métallique miroitant. Si l'on enflamme le gaz et qu'on reçoive la flamme sur un fragment de porcelaine froide, il se dépose des taches métalliques d'arsenic. Si l'on tient une goutte d'eau sur la pointe de la flamme, et qu'on mêle ensuite cette goutte à une autre d'une dissolution parfaitement neutre de nitrate argentique, il se produit un précipité d'arséniate argentique.

Antimoniates. — Fondus dans la flamme intérieure du chalumeau avec du carbonate sodique, ils donnent un grain d'antimoine réduit et répandent une fumée blanche inodore. Dans l'acide nitrique, ou ils sont tout à fait insolubles, ou ils produisent de l'acide antimonique blanc. Leur dissolution dans le chloride hydrique précipite en blanc par l'eau. Fondus avec du carbonate sodique, du soufre et un peu de charbon pulvérisé, ils donnent un sulfantimoniate soluble dans l'eau. Cette dissolution est précipitée en jaune-orange par les acides.

Antimonites. — Ils donnent la même réaction au chalumeau que les précédents. Leur dissolution dans le chloride hydrique est précipitée en blanc par l'eau; ce qui n'a pas lieu si on l'a préalablement additionnée d'acide tartrique. Le sulfide hydrique en précipite du sulfide antimonieux orangé. Fondus avec du soufre et du carbonate sodique, ils



se comportent comme les précédents. Le zinc dégage de leurs dissolutions acides de l'antimoniure hydrique, qui est tout à fait analogue à l'arséniure hydrique. L'antimoine qui se dépose de ce gaz a une couleur plus claire, il est fusible en globules; moins volatil que l'arsenic, mais les taches sont plus noires: sa vapeur est inodore, et l'eau qu'on place à l'extrémité de la flamme ne donne aucune réaction avec le nitrate argentique.

**Perchlorates.** — Chauffés dans un tube, ils dégagent beaucoup d'oxygène et laissent un chlorure métallique; ils fusent sur les charbons ardents. Le résidu n'est jamais alcalin. Ils ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique concentré et froid.

**Chlorates.** — Chauffés sur du charbon, ils se comportent comme les perchlorates. Ils détonnent avec l'acide sulfurique concentré ou se colorent en jaune en dégageant un gaz jaune qui a une odeur de chlore; ils forment, avec le chloride hydrique, en dégageant du chlore, une dissolution d'un jaune foncé qui ne décolore pas seulement la solution d'indigo, mais aussi la teinture de tournesol.

Hypochlorites. — Leur dissolution blanchit les solutions d'indigo et de tournesol. Ils dégagent du chlore, même avec les acides faibles. Mélangés avec un alcali et un sel manganeux, ils donnent un précipité brun noir d'hyperoxyde manganique hydraté. Avec l'ammoniaque caustique, ils dégagent du nitrogène doué de l'odeur du chloride nitreux.

Bromates et iodates. — Chauffés seuls ou sur du charbon, ils se comportent comme les chlorates; mais ils laissent pour résidu un bromure ou un iodure métallique. Le chloride stanneux et l'acide sulfureux les transforment en bromures et en iodures métalliques (V. plus bas).

Carbonates. — Ils font effervescence avec les acides en dégageant de l'acide carbonique, qui forme avec l'eau de chaux un précipité blanc.

**Oxalates.**— Ils sont décomposés par la chaleur, dégagent de l'acide ou de l'oxyde carboniques, ou tous les deux ensemble, et laissent pour résidu des bases pures ou des carbonates. Leurs dissolutions donnent, avec les sels de chaux et même avec la solution de gypse, un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique et insoluble dans l'acide acétique. Mêlés avec du peroxyde manganique, puis pulvérisés et calcinés, ils dégagent de l'acide carbonique. Chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, ils dégagent de l'oxyde et de l'acide carboniques.

**Borates.** — Ils fondent en une perle vitreuse, au chalumeau. L'acide sulfurique donne, après un certain temps, dans leurs dissolutions concentrées, un précipité d'acide borique en petites écailles cristallines. Si l'on mélange cette dissolution acide avec de l'alcool et qu'on enflamme le mélange, il brûle avec une flamme bordée de vert. Leur dissolution dans le chloride hydrique colore en brun le papier de curcuma. Les borates solubles donnent, avec les sels de baryte et de chaux, un précipité blanc qui est soluble dans beaucoup d'eau.

**Silicates.** — Le sel ammonique précipite des silicates sodique et potassique de la silice gélatineuse, insoluble dans les acides. Ils donnent avec le nitrate cobalteux, un beau précipité bleu, et, avec<sup>\*</sup> le nitrate argentique, un précipité jaune. Saturés par le chloride hydrique, évaporés, et, de nouveau dissous dans l'eau, ils laissent pour résidu de la silice pulvérulente. Les sels insolubles qui sont décomposés par le chloride hydrique deviennent, pour la plupart, gélatineux avec ce corps ; ceux qui ne sont pas attaqués par cet acide, calcinés avec du carbonate sodique, donnent une masse qui est décomposable par le chloride hydrique, en laissant déposer de la silice gélatineuse. Avec le fluoride hydrique concentré, ou un mélange de spathfluor et d'acide sulfurique concentré, ils dégagent du fluoride silicique. **Tungstates.** — Les sels solubles donnent avec les acides des précipités blancs, qui jaunissent en partie par l'ébullition et sont insolubles dans un excès d'acide. Au contact du zinc, ils deviennent bleu foncé, puis bruns. Chauffés avec du sulfure ammonique et mélangés à un acide, ils donnent un précipité brun de sulfure tungstique. Les sels insolubles, chauffés avec de l'acide nitrique, donnent de l'acide tungstique jaune, pulvérulent.

**Molybdates.** — En dissolution concentrée, ils donnent, avec les acides, un précipité blanc qui est soluble dans un excès d'acide. Si l'on place du zinc dans ces dissolutions, elles se colorent en bleu, puis en vert, et enfin en noir. Mis en digestion avec du cuivre, ils deviennent rouge foncé. Le sulfide hydrique en précipite du sulfide molybdique brun, et la dissolution reste cependant colorée en bleu ou en vert. Le sulfide molybdique est soluble dans les sulfures alcalins, qu'il colore en rouge foncé.

**Chromates.** — Ils sont tous colorés. A la flamme intérieure du chalumeau, ils donnent, avec les fondants, une perle verte. Les dissolutions des sels alcalins neutres sont jaunes, celles des sels acides, orangées. Traités par le chlorure stanneux ou par l'acide sulfureux, additionné d'acide sulfurique ou chauffés avec de l'alcool mélangé de chloride hydrique, ils se colorent en vert-émeraude. Avec les sels de plomb, ils donnent un précipité jaune; avec ceux d'argent, un précipité rouge pourpre foncé, et avec les sels mercureux, un précipité rougebrique. Ce dernier donne par la chaleur de l'oxyde chromique vert. Les sels insolubles, calcinés avec le carbonate sodique, donnent du chromate sodique, soluble dans l'eau, à laquelle il communique une couleur jaune intense.

Vanadates. — Mélangés avec un acide, leurs dissolutions deviennent jaunes ou rouges. Si l'on verse du sel ammoniac dans la dissolution d'un vanadate alcalin, il se précipite du vanadate ammonique sous forme

d'une poudre blanche. Chauffés à l'air, ils laissent pour résidu de l'acide vanadique fusible, masse cristalline d'un brun rouge. Chauffés avec du sulfure ammonique, ils forment une solution d'un rouge de bière, de laquelle les acides précipitent du sulfide vanadique brun. Les perles de sel de phosphore sont colorées en jaune par ces sels dans la flamme extérieure, et en vert-émeraude dans la flamme intérieu re.

Stannates. — Fondus au chalumeau, sur le charbon, avec du carbonate sodique, ils donnent des globules d'étain. Fondus avec un mélange de soufre et de carbonate sodique, ils donnent un sulfostannate soluble dans l'eau, d'où il est précipité, sous forme de sulfide stannique jaune, par les acides. L'acide stannique hydraté, obtenu en oxydant l'étain par l'acide nitrique, est soluble dans la potasse. Il est précipité en blanc de cette solution par les acides et par les sels alcalins. Une dissolution de stannate potassique, obtenue en fondant de l'acide stannique et de l'hydrate potassique, n'est pas précipitée par ces réactifs.

**Titanates.** — Si on les dissout dans le chloride hydrique froid et étendu, et qu'on fasse bouillir, il se forme un précipité blanc d'acide titanique. L'infusion de noix de Galle le colore en jaune orangé; il devient jaune et repasse au blanc par le refroidissement. Ses sels insolubles sont rendus solubles dans le chloride hydrique par la fusion avec le carbonate sodique. Du zinc placé dans la dissolution la rend bleue. Un titanate calciné avec du charbon dans le chlore donne du chloride titanique liquide et très-fumant.

Tantalates et niobates. — Décomposés par le chloride hydrique ou par l'acide sulfurique, ils laissent de l'acide tantalique blanc. On obtient le même résidu en les faisant fondre avec du bisulfate potassique et en dissolvant la masse dans l'eau. Chauffé isolément et dans le gaz hydrogène, l'acide tantalique reste blanc. Chauffé au rouge, l'acide niobique est jaune; dans l'hydrogène, il devient noir. Le chloride tantalique est jaunâtre, volatil, fusible; le chloride niobique est blanc, infusible et moins volatil.

**Permanganates.** — Les dissolutions de ces sels sont d'un rouge pourpre intense. Elles sont entièrement décolorées par le sulfide hydrique, qui en précipite un mélange de soufre et de sulfure manganeux. Elles sont également décolorées par l'acide sulfureux, et il se forme un sel manganeux. Les *manganates* ont une couleur verte qui passe au rouge pourpre par l'action des acides.

**Sulfosels.** — Ils se comportent en général comme les sulfures métalliques. On y reconnaît facilement un sulfide par ses propriétés. Les sulfhydrates alcalins, qui se comportent isolément comme les sulfobases alcalines, dégagent du sulfide hydrique avec les acides, et précipitent les autres sels métalliques; ils s'en distinguent pourtant en ce que, mêlés avec une dissolution concentrée d'un sel neutre à base d'oxyde ferreux ou stanneux, ils dégagent, en même temps qu'ils les précipitent, du sulfide hydrique.

A CAN





# ÉLÉMENTS DE CHIMIE.

3

DEUXIÈME PARTIE.

# CHIMIE ORGANIQUE.

BOR

# NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

Sous le nom de corps organiques, on comprend, non-seulement les composés produits dans les organes des végétaux et des animaux pendant leur développement et leur existence, composés qui constituent les éléments immédiats du corps de tous les êtres vivants, mais encore ceux qu'on obtient par des voies dites artificielles, en dehors de l'organisme vivant, sous l'action de diverses influences, et qui présentent la même composition que les premiers.

La plupart des composés organiques sont solides, les uns cristallisables, les autres amorphes; beaucoup sont *liquides*, et très-peu seulement sont gazeux à la température ordinaire. Un grand nombre, parmi ceux qui affectent l'état solide, sont fusibles sans décomposition, à une température constante et élevée; d'autres, soit solides, soit liquides, sont volatils, et, portés à leur point d'ébullition, se transforment en gaz, sans se décomposer.

#### NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

Les éléments qui constituent les corps organiques naturels sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et le nitrogène. Une grande partie des corps organiques ne sont composés que des trois premiers, d'autres les renferment tous quatre ; un plus petit nombre sont constitués seulement par du carbone et de l'hydrogène, et très-peu renferment du soufre comme élément essentiel. L'élément caractéristique de tous les corps organiques est le carbone, qui n'entre jamais en proportion moindre que 2 atomes dans 1 atome en poids d'un corps. Le véritable équivalent du carbone organique est donc de 2 atomes, représenté par  $C^2$  ou C = 450.

Ce mode général de composition des corps organiques, implique l'analogie générique que présentent les propriétés et les combinaisons chimiques dans lesquelles ils peuvent entrer. Le caractère chimique qui leur appartient à tous est la grande facilité avec laquelle ils se décomposent, et leur grande tendance à varier de composition et à permettre à leurs éléments d'entrer dans de nouvelles combinaisons sous l'influence de la vie, de la chaleur, des acides et des bases énergiques, des corps halogènes, etc.

Tous les corps organiques, chauffés à l'abri de l'air, au delà de leur point de fusion ou d'ébullition, sont détruits. Une forte chaleur rouge sépare le charbon de tous les corps organiques, parce que l'atome de carbone organique qu'ils renferment est lui-même détruit. Beaucoup d'entre eux ne peuvent pas être fondus ou volatilisés sans être détruits. Fréquemment, la chaleur a pour effet de faire perdre à un corps organique un ou plusieurs équivalents d'oxygène et d'hydrogène qui forment de l'eau, ou de l'oxygène et du carbone qui passent à l'état d'acide carbonique, tandis que les éléments restants forment un nouveau corps organique, susceptible de subir, à son tour, à une température supérieure et déterminée, une modification analogue. Il peut arriver aussi qu'un corps organique, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en deux corps nouveaux, l'un volatil et l'autre fixe. Ou bien un plus grand nombre de composés organiques peuvent prendre naissance, se détruire au moment même de leur formation, donner un mélange complexe de produits, et, en définitive, laisser ordinairement

#### NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

un résidu de charbon. Lorsque ce mélange est formé de composés non nitrogénés, il est acide, propriété qu'il doit d'ordinaire à l'acide acétique qui s'est développé; lorsque, au contraire, il est constitué par des corps nitrogénés, il est alcalin, à cause de l'ammoniaque qui se produit et d'autres bases.

Sous l'influence de l'oxygène, les corps organiques peuvent se transformer de bien des manières, soit en passant à des degrés supérieurs d'oxydation, soit par la formation d'eau ou d'acide carbonique. On produit ces modifications par le contact immédiat de l'oxygène de l'air, des acides nitrique et chlorique, et des hyperoxydes. Au rouge, tous les corps organiques se transforment, en brûlant, en acide carbonique, en eau et en nitrogène.

On peut, dans beaucoup de cas, combiner de l'hydrogène aux corps organiques, sans modifier leurs autres rapports de composition, et les transformer en d'autres corps en les mettant en contact avec de l'hydrogène à l'état naissant; par exemple, à l'aide de la décomposition de l'eau par la pile, par le zinc, ou par l'acide sulfureux.

On peut transformer les corps non nitrogénés en corps nitrogénés en faisant agir sur eux de l'ammoniaque; dans ce cas, l'hydrogène de l'ammoniaque se combine en partie, ou souvent en totalité, avec l'oxygène de ces corps, pour former de l'eau qui s'en sépare.

Les corps organiques peuvent s'unir au soufre en enlevant ce métalloïde au sulfide hydrique ou au sulfure potassique; il se forme de l'eau ou de la potasse, et leur oxygène est remplacé partiellement ou en totalité par du soufre. Le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine et même quelques métaux proprement dits peuvent devenir éléments organiques par des combinaisons analogues.

On peut faire entrer en combinaison le *chlore* et les autres corps halogènes avec les corps organiques, en transformant l'hydrogène en chloride hydrique; le chlore facilite la formation et l'expulsion de l'eau, et entre souvent lui-même en combinaison pour former des composés organiques qui renferment, comme élément nouveau, du chlore ou un autre corps halogène.

284

Dans tous les corps organiques, il faut considérer une partie des principes comme groupés en un tout, radical composé, qui joue le rôle d'un élément simple. Ces radicaux composés, tels que le cyanogène et l'ammonium, possèdent les propriétés chimiques des éléments simples; ils sont des éléments propres de la nature organique, et peuvent s'unir, comme des radicaux simples, entre eux et avec l'oxygène, l'hydrogène, le soufre, le chlore, etc.; ils peuvent passer d'une combinaison dans une autre, sans que le groupe d'atomes qui les constitue subisse de modification. Mais très-peu jusqu'ici ont pu être isolés sans décomposition. Les corps organiques sont donc le résultat de la combinaison de radicaux composés dont le carbone est l'élément principal; les corps inorganiques, au contraire, sont des combinaisons de radicaux simples.

Le nombre des combinaisons organiques semble être tout à fait sans limites. Mais on ne doit pas admettre pour cela un aussi grand nombre de radicaux composés. Le nombre de ces derniers est vraisemblablement limité comme celui des radicaux simples, c'est-à-dire, des éléments proprement dits. En effet, il est de toute vraisemblance qu'un trèsgrand nombre de corps organiques, qui paraissent être des composés organiques simples, résultent en réalité de la combinaison de divers radicaux avec deux ou plusieurs composés. Ces copulations des composés organiques résultent ordinairement de la combinaison des acides avec certains corps organiques, tantôt neutres, tantôt acides. Ces combinaisons s'effectuent d'une manière spéciale et telle que, dans la combinaison de ces acides copulés avec les bases, le corps qui est uni à l'acide (la copule) ne se sépare pas de lui, mais entre en combinaison avec lui dans le sel formé. Tel est l'acide formobenzoïlique, H + C'6H7O5, qui est de l'acide formique uni à de l'essence d'amandes amères qui joue le rôle de copule :  $\dot{H} + C^2 HO^3 \cdot C^{14} H^4 O^2$ .

Beaucoup de composés copulés formés par les acides ne sont cependant plus des acides, mais des corps neutres. Ces derniers se distinguent essentiellement des sels proprement dits, en ce qu'ils ne peuvent pas échanger par double décomposition leurs éléments avec ceux des sels véritables, et en ce que la copule ne peut pas être séparée de l'acide sans que sa constitution subisse une modification qui consiste, soit dans une transformation en un corps isomère, soit en ce qu'il s'empare des éléments de l'eau; dans les deux cas, le produit est un corps nouveau. (Par exemple, les corps gras, les sortes d'éther qui renferment des acides.)

On peut vraisemblablement admettre que les combinaisons organiques copulées peuvent s'unir à d'autres également copulées; ce qui est certain, c'est que, dans beaucoup de cas, les corps organiques peuvent jouer le rôle de copule vis-à-vis des composés inorganiques (par exemple, l'acide sulfobenzoïque), comme, réciproquement, les combinaisons inorganiques, les amides, le chloride carbonique, etc., jouent le rôle de copule vis-à-vis des corps organiques.

Il arrive fréquemment que deux corps organiques renferment les mêmes éléments dans les mêmes rapports de poids, et sont doués néanmoins de propriétés physiques et chimiques toutes différentes. On désigne, en général, ces corps sous le nom de corps isomères. Cette relation peut tenir à deux causes : d'abord à un groupement atomique différent pour les deux corps; par exemple, le formiate éthylique et l'acétate méthylique, dont la constitution est représentée par la formule empirique C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O<sup>4</sup>; dans le premier, les éléments sont ainsi groupés : C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O + C<sup>2</sup>HO<sup>5</sup>; dans le second, ils le sont suivant la formule  $C^{2}H^{3}O + C^{4}H^{3}O^{3}$  (Corps métamères). Ou bien, le poids atomique absolu est différent, comme cela a lieu pour l'aldéhyde et l'acétate éthylique qui ont une composition centésimale identique, ayant pour formule, le premier, C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, le second, C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>O<sup>4</sup>; ce dernier étant formé de C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O + C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>5</sup>, et ayant, à l'état gazeux, un poids spécifique double de celui du premier (Corps polymères).

Par corps homologues on entend les corps qui se comportent, quant à leurs propriétés chimiques, d'une manière analogue, et qui ne diffèrent dans leur composition que de  $C^2H^2$  ou de l'un de ses multiples. Ainsi, l'acide formique,  $C^2H^2O^4$ , l'acide acétique  $C^4H^4O^4$ , l'acide propionique  $C^6H^6O^4$ , l'acide butyrique,  $C^8H^8O^4$ , l'acide palmitique,  $C^{3\,2}H^{3\,2}O^4$ , l'acide stéarique,  $C^{3\,6}H^{3\,6}O^4$  et les autres acides gras, forment une série de corps homologues. De plus, on a observé que pour chaque quantité de  $C^2H^2$  qu'un corps homologue renferme de plus qu'un autre, son

point d'ébullition s'élève de 19°. Ainsi les points d'ébullition des quatre premiers acides que nous avons cités sont : 100°, 119°, 138°, 157°.

Les phénomènes présidant aux premières combinaisons qui s'effectuent dans l'organisme vivant des animaux et des plantes, sont encore totalement inconnus dans leur essence. Il est sûr pourtant que les tissus végétaux ne peuvent se former que sous l'influence de certains éléments inorganiques renfermés dans le sol, et qui sont absorbés par l'organisme végétal ; ces composés, qui contiennent les éléments de toutes les parties des plantes, sont évidemment l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque. L'organisme animal, au contraire, puise ses principes dans les combinaisons organiques qu'il absorbe directement et aux dépens desquelles il se développe.

La composition élémentaire des corps organiques peut être déterminée avec une grande précision. L'analyse de la plupart d'entre eux est fondée sur ce que le carbone et l'hydrogène passent en s'oxydant à l'état d'acide carbonique et d'eau, et la quantité des produits de combustion sert à évaluer celles du carbone et de l'hydrogène. Le nitrogène s'obtient et se mesure à l'état gazeux, ou bien il est transformé par une opération spéciale en ammoniaque et pesé sous cette forme; la perte donne, par voie indirecte, le poids de l'oxygène.

La méthode la plus ordinairement suivie pour ces analyses, consiste à mélanger à de l'oxyde cuivrique en grand excès les corps à analyser, dont on a pris exactement le poids, à les décomposer par l'action de la chaleur rouge, après en avoir avec soin chassé toute humidité; on fait passer à la fin de l'opération un courant d'oxygène pur dans le mélange, on reçoit les produits de la décomposition dans un appareil destiné à recueillir la totalité de l'acide carbonique, de l'eau et du nitrogène qui ont pris naissance et à en donner le poids. Pour opérer la transformation du nitrogène en ammoniaque, on mêle le corps à analyser à un excès d'un mélange sec d'hydrates sodique et potassique et on chauffe le tout à la température rouge. On reçoit l'ammoniaque formée dans le chloride hydrique et on le pèse à l'état de chlorure ammonico-platinique.

L'acide benzoïque peut servir d'exemple pour les calculs à effectuer dans une de ces analyses :

Digitized by Google

100 parties en poids d'acide benzoïque cristallisé donnent par la combustion :

252,45	Acide	carbonique =	=	68,85	Carbone.
44,26	Eau	=	=	4,92	Hydrogène.
	Perte	=	=	26,23	Oxygène.
			100,00		

On a ainsi déterminé la composition centésimale de l'acide benzoïque, mais on ne peut rien conclure de là, relativement au nombre d'atomes simples qui le constituent, avant de connaître le poids d'un atome ou équivalent de ce corps.

On trouve ce poids en combinant l'acide en proportion déterminée avec une base inorganique et en analysant la combinaison. La quantité en poids de l'acide qui se combine alors avec un atome de la base, représente le poids atomique de l'acide, ou, dans beaucoup de cas, un multiple ou un sous-multiple de ce poids ; mais toujours dans un rapport tel que, lorsque les analyses ont été faites exactement, on obtient le chiffre qui exprime le nombre des atomes de chaque élément, en divisant le poids des atomes trouvé directement, par le poids atomique de chaque élément.

Si l'on combine l'acide benzoïque à une base, à l'oxyde argentique, par ex., on voit que 100 p. d'acide abandonnent 7,37 p. d'eau, qui sont remplacées par de l'oxyde argentique. L'acide benzoïque cristallisé renferme donc à l'état d'eau une partie de l'hydrogène et de l'oxygène que l'analyse y a décélés. L'oxygène de cette eau = 6,55 ou  $\frac{1}{4}$  de la totalité de l'oxygène que contient l'acide benzoïque.

Dans 100 p. de benzoate argentique cristallisé on trouve par la combustion 50,676 p. d'oxyde argentique et 49,324 d'acide benzoïque, on obtient le poids atomique cherché de l'acide benzoïque par la proportion : 50,676 : 49,324 = 1451,25 (poids atomique de l'oxyde argentique) : x; d'où x = 1412,5.

Par l'analyse avec l'oxyde cuivrique on trouve de plus que ce sel d'argent se compose de :

Oxyde argentique	50,676.
Carbone	36,665.
Hydrogène	2,182.
Oxygène	10,477.
-	100,000.

On trouvera donc le nombre atomique absolu des éléments de l'acide benzoïque, en calculant combien la somme des atomes de tous ces éléments, c'est-à-dire, le poids atomique précédemment déterminé, renferme d'hydrogène, d'oxygène et de carbone.

49,324 p. d'acide benzoïque (du sel d'argent) renferment :

36,665, carbone, donc	1412,5	p.	renferment	1050,0. C.
2,182, hydrogène,	1412,5	p.		62,5. <del>H</del> .
10,477, oxygène,	1412,5	p.		300,0. 0.
			•	1412,5.

1050 est la somme des atomes de carbone contenus dans un éq. d'acide benzoïque anhydre. Divisé par le poids atomique du carbone, 1050 donne le nombre des éq. du carbone, et ainsi de suite pour les autres éléments.

 1050:75
 =
 14 éq. carbone.

 62,5:12,5
 =
 5 éq. hydrogène.

 300:100
 =
 3 éq. oxygène.

La composition de l'acide benzoïque anhydre sera donc exprimée par la formule  $C^{14} H^5O^3$ ; celle du sel argentique par Åg +  $C^{14}H^5O^3$  et celle de l'acide hydraté cristallisé par  $\dot{H}$  +  $C^{14}H^5O^3$ ; car, puisque l'oxygène de l'eau est égal dans ce dernier à l'oxygène de l'oxyde argentique contenu dans le benzoate de cette base, et que d'ailleurs l'oxyde argentique équivaut à 1 atome, les 7,37 p. 0/0 d'eau doivent équivaloir aussi à un atome. La quantité d'eau de l'acide cristallisé est l'équivalente de celle de l'oxyde argentique du benzoate argentique, c'est-à-dire que leurs quantités sont entre elles comme leurs poids atomiques.

On trouve l'équivalent des bases organiques dont les sels correspondent par leur composition aux sels ammoniques, en combinant ces bases à un acide inorganique dont on connaît l'équivalent et en déterminant à la fois la quantité d'acide et celle de l'élément organique qui s'y combinent.

Il se présente des cas où le poids atomique d'un corps organique ne peut pas être déterminé, par la combinaison de ce corps avec une substance inorganique. Il est vrai qu'on peut alors, à l'aide de la composition centésimale, l'établir approximativement par calcul, mais cette évaluation est toujours incertaine. Les produits de décomposition et de transformation donnent toujours pour la composition atomique un chiffre supérieur au véritable.

Les combinaisons organiques volatiles sans décomposition sont soumises à la même loi de combinaison que les corps inorganiques gazeux ; à savoir, que les gaz s'unissent dans les rapports de volumes simples, et que le volume de la combinaison gazeuse qui en résulte est toujours avec ceux des gaz dans un rapport simple. D'après cela on a toujours, dans le poids spécifique ou dans la densité des vapeurs, un contrôle important de l'exactitude de la formule chimique. L'expérience a prouvé que l'équivalent de la plupart des combinaisons organiques gazéifiables est de 4 volumes et que peu seulement correspondent à 2 volumes. Par ex., le poids spécifique de la vapeur de l'acide benzoïque qui bout à 239° a été trouvé par la balance égal à 4,27. Par le calcul, qu'on fait de la manière suivante, on le trouve égal à 4,2154. 1 éq. d'acide benzoïque  $= \dot{\mathbf{H}} + C^{14}H^3O^3$  a pour composition :

 14 éq. de carbone
 = 14 vol. gaz.
 = 14 × 0,8292 (\*) = 11,6088

 6
 hydrogène
 = 12
 = 12 × 0,0692
 = 0,8304

 4
 oxygène
 = 4
 = 4 × 1,1056
 = 4,4224

 1
 éq. d'acide benz.
 = 30 vol.
 = 16,8616
 = 4,215

Si les 30 volumes étaient condensés en un, le poids spécifique de l'acide benzoïque gazeux devrait être 16,8616; mais, comme par la

<sup>(\*)</sup> Poids spécifique du carbone gazeux déterminé d'après la composition de l'oxyde carbonique.

pesée, on l'a trouvé égal au quart de ce nombre seulement, il en résulte que les 30 volumes sont condensés en 4, et que 1 éq. d'acide benzoïque réprésente 4 volumes.

Les corps organiques seront divisés ici d'après leur provenance en matières végétales et en matières animales.



# MATIÈRES VÉGÉTALES.

Les matières végétales naturelles se répartissent en acides, bases et corps neutres, lesquels sont rangés comme il suit en groupes naturels; cependant de telle sorte, qu'à côté de chaque corps est placée la description des combinaisons fournies par ses transformations et ses décompositions, à quelque groupe supérieur qu'appartiennent d'ailleurs ces composés. Après le chapitre qui traite des produits végétaux naturels, vient l'étude de l'alcool et de ses dérivés, puis celle des produits particuliers de la distillation du bois et du charbon de terre.

# 1. Acides.

Plusieurs acides végétaux sont très-répandus dans toutes les plantes, en partie isolés, en partie combinés aux bases : d'autres sont propres à certaines familles ou à certains genres. Ils sont doués en général de toutes les propriétés des acides à ràdical simple, et sont soumis aux mêmes lois de combinaison que ces derniers. Aucun des acides végétaux naturels ne renferme de nitrogène. Tous sont unis à de l'eau qui joue le rôle de base et dont on ne peut les séparer, dans la plupart des cas, qu'en combinant l'acide à d'autres bases,

# ACIDE OXALIQUE.

# $\dot{H} + C^2 O^3$ .

**Etat noturel.** — Très-répandu dans le règne végétal, notamment à l'état de bioxalate potassique dans le pain de coucou (*Oxalis acetosella*); à l'état d'oxalate sodique, dans les diverses espèces de *Salicornia*; à l'état d'oxalate caleique, dans les lichens et dans beaucoup de racines.

Digitized by Google

#### OXALATES.

**Production.** — Par la décomposition spontanée du **cya**nogène avec l'eau; en chauffant de la cellulose (papier, toile) avec de l'hydrate potassique, mais surtout par l'action de substances oxydantes, notamment de l'acide nitrique et de l'acide permanganique, sur les corps organiques.

**Préparation.** — On dissout le bioxalate potassique (*Sel d'oseille*) dans l'eau chaude et l'on neutralise exactement la dissolution par le carbonate potassique, puis on précipite l'acide oxalique à l'état d'oxalate plombique par l'acétate de cette base. Après des lavages suffisants, le précipité est mélangé à de l'eau et décomposé par un courant de sulfide hydrique ou par l'acide sulfurique. Pour 3 p. de sel d'oseille employé, on prend 2 p. d'acide concentré qu'on étend de dix fois son poids d'eau.

On peut encore obtenir l'acide oxalique en traitant 1 p. de sucre ou de fécule par 8 p. d'acide nitrique de concentration moyenne, jusqu'à ce que toute réaction ait cessée, et en évaporant jusqu'à cristallisation.

**Propriétés.** — Prismes transparents, incolores, d'une saveur trèsacide, solubles dans 8 p. d'eau froide. Il retient, outre son atome d'eau basique, 2 at. d'eau de cristallisation qu'il perd complétement à 100°. L'acide effleuri peut se sublimer entièrement en cristaux, si on le chauffe avec soin jusqu'à 150°. Sa vapeur provoque fortement la toux.

**Décompositions.** — Si l'on chauffe rapidement jusqu'à fusion l'acide effleuri, il se décompose en acide formique, en eau, en oxyde carbonique et en acide carbonique. Arrosé et chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se décompose complétement en eau et en un mélange de volumes égaux d'oxyde et d'acide carboniques. Avec l'hyperoxyde manganique, la moitié se transforme en acide carbonique qui se dégage, tandis que l'autre moitié reste en dissolution sous forme d'oxalate manganeux. L'hyperoxyde manganique et un acide énergique le transforment complétement en acide carbonique.

#### OXALATES.

A la chaleur rouge, ils dégagent de l'oxyde et de l'acide carbonique ou l'un de ces gaz seulement. L'oxalate nickéleux donne aussi de l'acide carbonique et du nickel métallique; l'oxalate calcique, de l'oxyde carbonique et du carbonate calcique. L'oxalate magnésique donne un mélange des deux gaz et laisse de la magnésie pure pour

#### OXALATES.

résidu. Les oxalates solubles donnent, avec les dissolutions des sels plombiques, argentiques et calciques, des précipités blancs. La dissolution de sulfate calcique précipite l'acide oxalique même libre; ce précipité est insoluble dans l'acide acétique.

Oxalate potassique,  $\dot{K}\ddot{G}$  + 2aq. Cristaux très-solubles, efflorescents par la chaleur.

Le bioxalate ( $\dot{K}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$ ) + 2aq., est le sel d'oseille. Cristaux peu solubles, d'une saveur acide. On l'extrait par évaporation du suc de l'Oxalis acetosella.

Oxalate sodique, NaG. Très-petits cristaux, peu solubles.

Le bioxalate ( $\dot{N}a\ddot{G} + \dot{H}\ddot{G}$ ) + 2aq., est analogue à l'oxalate neutre, à l'exception toutefois qu'il a une réaction acide.

Oxalates barytique et strontique. Précipités pulvérulents, un peu solubles dans l'eau et surtout dans les sels ammoniacaux.

Oxalate calcique,  $K\ddot{G}$  + 2aq. Poudre blanche, complétement insoluble dans l'eau; soluble dans le chloride hydrique et insoluble dans l'acide acétique.

Oxalate magnésique,  $\dot{MgG} + 2aq$ . Poudre blanche, à peine soluble dans l'eau ; il n'est pas précipité de ses dissolutions dans les acides par l'ammoniaque ; la séparation de la chaux de la magnésie repose sur ce fait.

Oxalate chromico-potassique  $(3\dot{K}\ddot{G} + \ddot{G}\ddot{r}\ddot{G}^{s}) + 6aq$ . Colonnes rhomboïdales, noires par réflexion, bleues par transparence. Sa dissolution n'est précipitée ni par l'ammoniaque ni par les sels de chaux. On l'obtient en dissolvant dans l'eau bouillante 19 p. de bichromate potassique, 23 p. d'oxalate potassique neutre et 55 p. d'acide oxalique; on évapore à siccité, on dissout de nouveau et on fait cristalliser.

Oxalate manganeux,  $2\dot{M}n\ddot{G} + 5aq$ . Petits prismes agglomérés en masse d'un rouge pâle, qui se séparent lorsqu'on mélange un sel man<sup>=</sup> ganeux avec de l'oxalate ammonique.

Oxalate ferreux,  $\dot{F}e\ddot{G}$  + 2aq. Poudre de couleur citrine qui résulte

#### OXALATES.

de la précipitation du sulfate ferreux par l'acidé oxalique; il se produit encore, mais avec dégagement d'acide carbonique, lorsqu'on expose, à l'action directe de la lumière solaire, une dissolution d'oxyde ferrique hydraté dans l'acide oxalique.

Oxalate ferrico-potassique  $(3\dot{K}\ddot{C} + \ddot{F}e\ddot{C}^{s}) + 6aq$ . Prismes verts, peu solubles. On l'obtient en dissolvant l'oxyde ferrique hydraté dans le bioxalate potassique.

Oxalate zincique, ŻnË + 2aq. Poudre blanche, insoluble dans l'eau.

Oxalate nickéleux,  $\dot{NG}$  + 2aq. Poudre d'un vert pâle, qu'on obtient en précipitant, par l'acide oxalique libre, un sel nickéleux.

Oxalate cobalteux,  $\dot{coG} + 2aq$ . Poudre d'un rose pâle; précipité formé par l'acide oxalique libre dans les sels cobalteux.

Oxalate plombique, PbG. Poudre blanche, complétement insoluble dans l'eau. L'acide oxalique libre le produit dans tous les sels de plomb.

Oxalate cuivrique,  $\dot{C}u\ddot{G} + 2aq$ . Poudre cristalline, d'un bleu verdâtre pâle. L'acide oxalique libre le précipite, même dans le sulfate cuivrique.

Les Oxalates mercureux et mercurique sont des poudres blanches, qu'on obtient en précipitant les nitrates correspondant par l'acide oxalique libre. Ils décrépitent lorsqu'on les chauffe.

Oxalate argentique, ÅgG. Poudre blanche, l'acide oxalique libre le produit dans tous les sels d'argent solubles. Il décrépite lorsqu'on le chauffe.

Oxalate ammonique,  $NH^+\ddot{G}^-$  aq. Longs prismes transparents; il se dissout difficilement. Il contient les éléments de 1 éq. de cyanogène et 5 éq. d'eau.

*Bioxalate*, ( $\dot{H}$   $\dot{G}$  +  $\dot{H}$  $\ddot{G}$ ) + 2aq. Il cristallise également en prismes ; il est moins soluble que le sel neutre.

Digitized by Google

Oxamide, C<sup>2</sup>NH<sup>2</sup>O<sup>2</sup> (= C<sup>2</sup>O<sup>2</sup> + NH<sup>2</sup>). On l'obtient en chauffant l'oralate ammonique neutre, qui se transforme en eau et en oxamide dont une partie cependant est, en même temps, décomposée en acide et en oxyde carboniques, en carbonate ammonique et en cyanogène. (V. à l'Oxalate éthylique, un autre mode de formation de l'Oxamide).

C'est une poudre blanche, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, qui se sublime en partie sans se décomposer. Elle est inaltérable dans l'eau bouillante, mais se transforme en oxalate ammonique lorsqu'on la chauffe à 200° en vase clos, avec de l'eau. Chauffée avec les acides ou les alcalis, elle subit la même transformation.

Acide oxamique,  $H + C^4 N H^2 O^5$ , acide oxalique copulé avec l'oxamide  $m H + C^2 O^3$ .  $C^2 N H^2 O^2$ . On l'obtient en chauffant avec précaution et pendant longtemps le bioxalate ammonique et en maintenant ce dernier en demi-fusion, jusqu'à ce que du carbonate et du cyanure ammoniques commencent à se former. On dissout le résidu dans l'ammoniaque chaude, on sature la solution par le chloride hydrique et on laisse refroidir.

Poudre cristalline, blanche, peu soluble dans l'eau froide. Soumise à l'ébullition avec de l'eau, elle se transforme en bioxalate ammonique. Les sels de baryte, de chaux et d'argent sont solubles dans l'eau chaude et cristallins.

#### ACIDE MELLITIQUE.

# $\dot{H} + C^{4}O^{3}$

**Etat naturel.** — Seulement dans la pierre de miel ou mellite qu'on trouve dans les lignites. La pierre de miel est du mellitate aluminique, cristallisé en octaèdres quadrangulaires, jaunes. On n'a pu, jusqu'à présent, l'obtenir artificiellement.

**Préparation.** — On obtient le sel ammonique en faisant bouillir le mellite avec du carbonate ammonique; ce sel cristallise bien; avec lui on obtient, par précipitation, le sel argentique insoluble qu'on décompose ensuite par le chloride hydrique.

Propriétés. — Cristallisé en aiguilles fines, d'un éclat soyeux ; très-

### ACIDE MELLITIQUE.

soluble, très-acide ; inaltérable par les acides minéraux. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Les sels qu'il forme avec les alcalis cristallisent bien ; ceux de baryte, de chaux, de plomb et d'argent sont des précipités blancs, cristallins, insolubles.

Paramide, C<sup>\*</sup>NHO<sup>4</sup>. Le mellitate ammonique qui forme de gros cristaux, chauffé à la température de 150°, se décompose en eau, en ammoniaque, en paramide et en acide euchroïque; l'eau enlève ce dernier à l'état de sel ammonique acide et laisse la paramide insoluble. Masse blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, fixe, se dissolvant dans l'acide sulfurique sans le décomposer, insoluble dans l'acide nitrique. Chauffée avec de l'eau jusqu'à 200°, elle se transforme en mellitate ammonique acide. Elle subit la même métamorphose lorsqu'on la chauffe avec les alcalis.

Acide euchroique,  $\dot{H} + C^{12}NHO^{7}$ . Acide mellitique copulé avec la paramide =  $\dot{H} + C^{4}O^{3}$ . C<sup>9</sup>NHO<sup>4</sup>. Il se sépare sous forme de poudre cristalline, lorsqu'on décompose par le chloride hydrique concentré une solution saturée à chaud d'euchroâte ammonique. Prismes courts, incolores, d'une saveur légèrement acide. Chauffé, il perd 2 éq. d'eau de cristallisation ; il fond en se décomposant. Chauffé avec de l'eau jusqu'à 200°, il se décompose en mellitate ammonique acide.

*Euchrone*. La propriété la plus caractéristique de l'acide euchroïque est la suivante : si l'on met en présence d'une dissolution de cet acide, du zinc ou tout autre corps capable de dégager de l'hydrogène à l'état naissant, il se produit une matière d'un bleu foncé, insoluble, l'*euchrone*, qui, chauffé faiblement à l'air, repasse à l'état d'acide euchroïque incolore, et se dissout dans les alcalis en leur communiquant une magnifique couleur pourpre laquelle disparaît promptement à l'air.

### ACIDE TARTRIQUE.

# $\dot{H} + C^4 H^2 O^5$ (1).

**Etat naturel.** — On le trouve surtout dans le jus des raisins. La *pierre à vin*, qui se dépose au fond des vases contenant du vin nouveau, est du bitartrate potassique.

**Extraction**. — La pierre à vin, purifiée et réduite en poudre, est mélangée avec  $\frac{1}{4}$  de son poids de craie finement pulvérisée et jetée peu à peu dans l'eau bouillante, où elle se décompose en tartrate potassique neutre qui reste en dissolution, et en tartrate calcique qui se précipite sous forme de poudre blanche insoluble : on transforme ensuite le tartrate potassique neutre en chlorure potassique et en tartrate calcique au moyen d'une solution de chlorure calcique. Pour obtenir l'acide tartrique, on fait digérer le sel calcique avec de l'acide sulfurique étendu, on sépare le gypse par filtration et l'on fait cristalliser l'acide en évaporant sa dissolution.

**Propriétés.** — Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, d'une saveur extrêmement acide, inodores et très-solubles dans l'eau. Il se distingue des acides analogues en ce que sa dissolution, versée dans une autre, saturée de nitrate ou de chlorure potassiques, y détermine un précipité pulvérulent de bitartrate potassique. Chauffé à l'air, il dégage, comme ses sels, une odeur de caramel.

**Décompositions.** — Chauffé progressivement jusqu'à 200°, il fond, devient amorphe, déliquescent, perd successivement des quantités variables de son eau, qu'il abandonne enfin complétement pour se transformer en un corps neutre, blanc, insoluble dans l'eau. Sous cette

(1) On abrége la formule des acides organiques hydrogénés en l'indiquant par l'initiale de leur nom latin surmontée d'un trait horizontal. On représente celle de l'acide tartrique, par ex., *Acidum tartaricum*, par Tr. L'atome d'eau indiqué dans la formule représente l'eau basique qui peut être remplacée par d'autres bases; il exprime aussi la composition des sels neutres formés par l'acide. L'eau, représentée dans la formule de l'acide, par aq., peut lui être enlevée par la chaleur.

#### TARTRATES.

forme, il est isomère de l'acide tartrique exempt de bases, et repasse peu à peu, au contact de l'eau ou des bases, à l'état d'acide tartriqué. Soumis rapidement à la distillation sèche, il se décompose, en donnant naissance à des produits secondaires, en eau, en acide carbonique et en acide pyrotartrique,  $\dot{\mathbf{H}}^2 + C^{\prime 0}\mathbf{H}^6O^6$ , cristallisable, qui fond à 100° et bout à 190°.

### TARTRATES.

Tartrates potassiques. — Le tartrate neutre, 2KTr + aq., forme de gros cristaux très-solubles. Les acides précipitent de sa dissolution le sel acide suivant.

Bitartrate potassique,  $\dot{KTr} + \dot{HTr}$  (Pierre à vin, Tartre). Il se dépose à l'état impur, sous forme de croûtes de couleur grise ou rouge sale, dans les tonneaux remplis de vin. Le sel pur constitue de petits cristaux transparents, d'une saveur acidule, très-peu solubles, ou bien des croûtes cristallines blanches. On le précipite sous forme de poudre cristalline blanche de presque toutes les solutions concentrées des sels potassiques, dans lesquelles on verse un excès d'acide tartrique.

Tartrates sodiques. — Le tartrate neutre,  $\dot{N}a\bar{T}r + 2$  aq., et le tartrate acide ( $\dot{N}a\bar{T}r + \dot{H}\bar{T}r$ ) + 2 aq. sont tous deux cristallisables; le dernier est beaucoup plus soluble que le sel potassique correspondant.

Tartrate sodico-potassique (sel de Seignette),  $\dot{K}Tr + \dot{N}aTr + 8$  aq. On l'obtient en saturant le tartre par le carbonate sodique. Cristaux très-grands, très-solubles et inaltérables à l'air.

Tartrate calcique, CaTr + 4 aq. Il existe dans beaucoup de plantes et dans le jus du raisin, ce qui fait qu'on le trouve fréquemment cristallisé sur la pierre à vin. Obtenu par double décomposition, c'est une poudre cristalline, blanche, à peine soluble dans l'eau. Il se dépose, en cristaux brillants et assez volumineux, d'un mélange d'eau de chaux avec un excès d'acide tartrique.

Tartrate ferreux, FeTr. Il se sépare à l'état anhydre sous forme d'une poudre blanche, cristalline, lorsqu'on chauffe une solution con-

# TARTRATES.

centrée de sulfate forreux avec de l'acide tartrique. On l'obtient également en dissolvant du fer dans l'acide tartrique. On prépare le sel double potassico-ferreux en faisant bouillir ensemble du tartre, de l'eau et du fer.

Tartrate ferrique, FeTr<sup>3</sup>. Il est brun, très-soluble. Le sel potassique double est brun amorphe et très-soluble. Les alcalis n'y produisent pas de précipité d'oxyde ferrique. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, elle dégage de l'acide carbonique, et contient alors un sel ferroso-ferrique d'un brun verdêtre.

Tartrate plombique, PbTr. Poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau. On l'obtient en précipitant un sel de plomb par l'acide libre.

Tartrate cuivrique, CuTr + 3 aq. Poudre cristalline d'un vert clair. On l'obtient en précipitant un sel cuivrique par l'acide libre, et plus complétement par le sel potassique. Soluble dans la potasse caustique qu'il colore en bleu.

Tartrate mercureux, tartrate mercurique. Précipités blancs et cristallins qu'on obtient en précipitant les nitrates correspondants par l'acide libre.

Tartrate argentique, ÁgTr. Précipité blanc, cristallin; on le prépare en précipitant le nitrate argentique par le tartrate neutre; l'acide libre ne le donne pas.

Tartrate antimonico-potassique, KTr + SbTr + aq. (Emétique, Tartre stibié). On le prépare en faisant bouillir de l'eau avec de la pierre à vin et de l'acide antimonieux. Il cristallise dans sa dissolution filtrée en octaèdres rhomboïdaux brillants qui perdent toute leur eau à  $100^\circ$ , et deviennent alors blancs et opaques. Il est soluble dans 14 p. d'eau froide et dans 2 p. d'eau bouillante. Les acides précipitent de sa solution des composés antimoniques insolubles ; les alcalis le précipitent peu ou point. Le sulfide hydrique en précipite tout l'antimoine, et il y a, en même temps, formation de bitartrate potassique. Les sels de baryte, de plomb et d'argent en précipitent des sels doubles analogues par

# ACIDE RACÉMIQUE.

300

leur composition à l'émétique. Chauffé jusqu'à 190°, le sel anhydre abandonne encore, sans fondre, 2 at. d'eau, provenant des éléments de l'acide, et qu'il reprend lorsqu'on le met en contact avec l'eau.

Tartrate ammonique,  $\dot{NH}$ 'Tr. Il est cristallisable et très-soluble. Il s'effleurit et se transforme en bitartrate,  $\dot{NH}$ 'Tr +  $\dot{H}$ Tr, très-peu soluble et qu'on obtient en précipitant les dissolutions concentrées des sels ammoniques par l'acide tartrique.

Tartrate ammonico-potassique,  $\dot{\mathbf{K}}\mathbf{Tr} + \dot{\mathbf{NH}}\mathbf{Tr}$ . On l'obtient en saturant le bitartrate potassique avec l'ammoniaque ; il est cristallisable et très-soluble. Chauffé, il se transforme en pierre à vin.

ACIDE RACÉMIQUE.

 $\dot{H} + C' H^2 O^5$  (1).

Etat naturel et préparation. — Il accompagne l'acide tartrique dans le jus du raisin et de préférence, à ce qu'il paraît, dans ceux du Sud ; aussi le rencontre-t-on dans certaines pierres à vin. On l'obtient artificiellement en chauffant pendant longtemps à 470° le tartrate cinchonique.

**Propriétés.** — Colonnes rhombiques transparentes, différentes de celles de l'acide tartrique, d'une saveur très-acide, et moins solubles dans l'eau que l'acide tartrique. Il renferme 4 at. d'eau de cristallisation, qu'il perd à la température de 100°. Chauffé, il répand la même odeur que l'acide tartrique; il précipite également les sels potassiques, l'eau de chaux, et même la solution de gypse. Le précipité calcique qui se forme alors est insoluble dans le sel ammoniac qui dissout, au contraire, facilement celui de l'acide tartrique.

La chaleur lui fait éprouver les mêmes modifications qu'à l'acide tartrique. Par la distillation sèche, il donne l'acide pyroracémique,  $\dot{H} + C_{6}H_{3}O_{5}$ , acide liquide, incolore, volatil en partie seulement sans

Digitized by Google

<sup>(1)</sup> Acidum uvicum, Uv.

se décomposer, et qu'on obtient avec l'acide pyrotartrique dans la distillation de l'acide tartrique.

**Composition.** — L'acide racémique effleuri a la même composition que l'acide tartrique cristallisé; ceux de leurs sels qui diffèrent par leur forme cristalline ont cependant la même composition lorsqu'ils sont anhydres; en sorte que ces deux acides sont isomères et ont le même équivalent.

Si l'on sature le biracémate sodique par l'ammoniaque, on obtient, par une cristallisation lente, deux sels doubles présentant la même constitution et une composition centésimale identique, mais dont les faces hémiédriques sont inégales et insymétriques, de telle sorte que les deux formes ne sont pas superposables, mais que l'une semble être l'image de l'autre vue dans une glace. Les cristaux de l'un de ces sels dévient le plan de polarisation à droite, tandis que ceux de l'autre le dévient à gauche. Les acides isolés se comportent comme leurs sels relativement à la forme et à la polarisation de la lumière. L'acide dextrogyre est identique avec l'acide tartrique, le lævogyre est un acide particulier, l'acide antitartrique isomère de l'acide tartrique. Tous deux forment avec les bases deux séries de sels qui diffèrent par les mêmes caractères. Si l'on mélange les deux dissolutions de ces sels, ils reproduisent des cristaux d'acide racémique inactif, en dégageant de la chaleur.

# ACIDE CITRIQUE.

# $\dot{H} + C^{4}H^{2}O^{4}$ .

Etat naturel. — A l'état libre, surtout dans le jus des citrons ; on le trouve aussi dans les groseilles et dans plusieurs autres fruits à la fois sucrés et acidules.

Extraction. — On l'obtient en faisant bouillir le jus de citron, clarifié par le blanc d'œuf et filtré, avec de la craie pulvérisée, jusqu'à ce que l'acide soit saturé; on recueille sur un filtre le citrate calcique insoluble qui se dépose; on le lave et on le décompose par l'acide sulfurique étendu. On ne peut pas préparer l'acide citrique cristallisé par l'é-

vaporation directe du jus de citron, à cause des impuretés auxquelles il est mélangé.

**Propriétée.** — Prismes rhomboïdaux, incolores, transparents, inodores, d'une saveur très-acide et agréable, très-soluble dans l'eau. L'acide qui cristallise d'une dissolution saturée à 100°, a pour formulé  $\dot{H} + C \cdot H^2 O \cdot$ ; c'est donc un citrate hydrique neutre. Ces cristaux ne sont pas efflorescents. Ils sont fusibles, sans décomposition, un peu audessus de 100°; on ne peut déplacer son atome basique d'eau, qui équivaut à 13  $\frac{1}{3}$  p. 0/0, que par d'autres bases.

Les cristaux obtenus à la température ordinaire diffèrent par leur forme des précédents; ils ont pour composition,  $\dot{H}^2 + 3C^4H^2O^4 + 2aq$ . Chauffés, ces cristaux s'effleurissent en perdant la moitié de l'eau qu'ils contiennent ou  $8\frac{1}{2}$  p. 0/0; cet acide effleuri est alors composé de  $\dot{H}^2 + 3C^4H^2O^4$ , c'est donc un sesquicitrate hydrique.

L'acide citrique libre n'est pas précipité à froid par l'eau de chaux en excès. Avec le chlorure calcique additionné d'ammoniaque, il produit un précipité soluble dans le sel ammoniac.

Décompositions. - Voyez Acide aconitique.

#### CITRATES.

Les citrates anhydres, chauffés à 190°, perdent  $\frac{1}{3}$  d'équiv. d'eau formée aux dépens des éléments de l'acide, dont une partie se trouve transformée en acide aconitique. Pour en citer un exemple, si l'on chauffe à 190° le *citrate sodique* en gros cristaux, trois atomes de ce sel se transforment en Na<sup>3</sup> + C<sup>12</sup>H<sup>5</sup>O<sup>11</sup>, c'est-à-dire, en 2NaC<sup>4</sup>H<sup>2</sup>O<sup>4</sup> + NaC<sup>4</sup>HO<sup>3</sup>. L'acide citrique est régénéré, si l'on met ce sel en contact avec l'e au. Le *citrate argentique* blanc et insoluble, obtenu par précipitation, subit déjà cette transformation à la température ordinaire.

Cette manière de se comporter de l'acide citrique a amené les chimistes à penser qu'il doit être un acide tribasique, et que sa constitution réelle doit être représentée par  $H^{2} + C^{12}H^{5}O^{11}$ , de sorte que l'acide cristallisé à 100° renferme encore 1 éq. d'eau de cristallisation, que la chaleur ne saurait lui enlever.

#### ACIDE ACONITIQUE.

#### ACIDE ACONITIQUE.

# **İİ + C**⋅**H**O<sup>3</sup>.

Etat naturel. — Uni à la chaux dans l'Aconitum Napellus, le Delphinium consolida et l'Equisetum fluviatile.

**Préparation.** — Par la décomposition de l'acide citrique à une température élevée. L'acide citrique chauffé dans une cornue fond d'ahord en perdant de l'eau; à une chaleur plus élevée, il se décompose en oxyde carbonique, en acide carbonique, en acétone, qui se dégagent et en acide aconitique qui reste dans la cornue. On interrompt la distillation aussitôt que des gouttelettes oléagineuses d'acide itaconique commencent à passer. On extrait l'acide aconitique du résidu en le séparant par l'éther, qui le dissout, de l'acide citrique non décomposé.

**Propriétés.** — Masse incolore, d'une texture cristalline granuleuse, ne pouvant donner des cristaux définis; inaltérable à l'air, d'une saveur acide; inodore et très-soluble dans l'eau. Une solution d'aconitate sodique mélangée à du chlorure calcique et évaporée, laisse déposer des prismes incolores et peu solubles d'aconitate calcique.

Décompositions. — Chauffé jusqu'à son point de fusion, il se décompose en acide carbonique et en acide itacomique.  $\implies H^2 + C^{+\circ}H^+O^{\circ}$ liquide cléagineux qui distille et se prend ensuite en une masse cristalhine. 3 at. d'acide aconitique donnent 2 at. d'acide carbonique et 4 at. d'acide itaconique. Ce dernier, fusible à 164°, donne des octaèdres rhomboldaux, incolores et d'une saveur acide. L'acide cristallisé, distillé de nouveau, se transforme, en perdant son eau, en un acide anhydre isomère, l'acide citraconique,  $\implies C^{+\circ}H^+O^{\circ}$  qui passe avec l'eau sons forme d'un liquide oléagineux acide et très-pen soluble dans l'eau. H attire l'humidité de l'air et cristallise avec la composition  $H^2 + C^{+\circ}H^+O^{\circ}$ , qui possède d'autres propriétés que son isomère, l'acide itaconique hydraté, et forme avec les bases d'autres sels que les siens.

On peut obtenir directement ces deux acides par la distillation de l'acide citrique.

On prépare un troisième acide isomère des deux précédents, l'acide métaconique  $\dot{H}^2 + C^{10}H^4O^6$ , en faisant agir l'acide nitrique

#### ACIDE MALIQUE.

étendu sur l'acide citrique. Cet acide cristallise en prismes déliés, brillants, peu solubles dans l'eau, fusibles à 208° et susceptibles d'être sublimés sans se décomposer.

# ACIDE MALIQUE.

٤.

# **H** + C'H<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.

**Etat naturel.** — C'est vraisemblablement l'acide le plus répandu dans le règne végétal; tantôt uni aux bases à l'état de malate potassique, par exemple, dans les cerises douces, tantôt libre, principalement dans le suc des pommes aigres, des raisins, des groseilles et surtout des sorbes (Sorbus aucuparia).

**Extraction.** — On mélange avec des blancs d'œufs le suc des sorbes non encore mûres, on fait bouillir, on filtre et on décompose par une dissolution d'acétate plombique tant qu'il se forme un précipité. En 24 heures environ, le malate plombique impur se dépose en houppes cristallines, qu'on lave et qu'on fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu; on sature à demi par l'ammoniaque l'acide malique encore impur, séparé par filtration du sulfate plombique qui s'est formé, et l'on fait de nouveau cristalliser le sel acide. On traite de nouveau le sel ainsi purifié par un sel de plomb, qui en précipite du malate plombique pur qu'on lave et dont on met ensuite l'acide en liberté, en précipitant le plomb par l'acide sulfurique étendu ou par le sulfide hydrique (Voir plus loin le *Sel de chaux*).

**Propriétés.** — Cristallisable, mais difficilement déliquescent, d'une saveur très-acide, inodore. Il fond à 83° sans se décomposer. Sa dissolution n'est précipitée ni par l'eau de chaux, ni par le chlorure calcique additionné d'ammoniaque. Le sel de plomb fond dans l'eau bouillante.

Son isomérie avec l'acide citrique disparaît, si l'on considère l'acide citrique comme composé de  $\dot{H}^3 + C^{12}H^5O^{11}$  et l'acide malique comme formé de  $\dot{H}^2 + C^8H^4O^8$ .

**Décompositions.** — (Voyez Acide fumarique.)

#### ACIDE FUMARIQUE.

#### MALATES.

Les malates alcalins neutres sont déliquescents et peu cristallisables. Le malate ammonique acide,  $\dot{M}H^{+}Ma + \dot{H}Ma$  est bien cristallisé et inaltérable à l'air.

Le malate calcique,  $\dot{CaMa} + 2$  ag., obtenu à la température de l'ébullition, est une poudre cristalline peu soluble.

Le sel acide, CaMa + HMa + 4 aq., constitue de grands cristaux transparents, peu solubles dans l'eau froide et très-solubles dans l'eau chaude. On utilise ces propriétés des malates calciques pour préparer l'acide malique d'une manière très-avantageuse. On sature le suc des sorbes filtré, au moyen de lait de chaux, de manière à ce qu'il reste encore un peu acide, puis on porte le liquide à l'ébullition, ce qui occasionne la précipitation du sel neutre. Le liquide décanté est de nouveau additionné de lait de chaux et porté à l'ébullition. Tout le sel précipité est lavé à l'eau froide et dissous jusqu'à saturation dans l'acide nitrique bouillant, étendu de 10 parties d'eau. Le sel acide cristallise par le refroidissement. Il est ensuite transformé en sel de plomb par l'acétate plombique.

Malate plombique,  $\dot{P}b\overline{M} + 3$  aq. Il constitue un précipité blanc, caséeux, qui se transforme au bout de quelque temps en aiguilles cristallines très-brillantes. Il est fusible dans l'eau bouillante, sous laquelle il prend l'aspect de la résine; il est peu soluble.

### ACIDE FUMARIQUE.

# Ĥ + C'HO<sup>3</sup>.

**Etat naturel.** — Dans le Fumaria officinalis, le Glaucium luteum, le Corydalis bulbosa, les champignons et la mousse d'Islande.

**Formation.** — Il se produit lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 150° l'acide malique.

**Préparation.** — On l'extrait des plantes que nous venons d'indiquer, et notamment du suc de la fumeterre par les procédés employés

pour l'extraction de l'acide malique. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à chauffer l'acide malique.

**Propriétés.** — Il se sépare de sa dissolution saturée et bouillante en écailles déliées et cristallines. Une partie exige 200 p. d'eau froide pour se dissoudre. On obtient le fumarate argentique blanc pulvérulent, en précipitant un sel d'argent par l'acide libre.

**Décomposition.** — Chauffé à 200°, il se transforme en son isomère, l'acide mafurique (acide maléique), qui distille.

L'acide maléique,  $\dot{H} + C^4HO^3$ , cristallise en prismes transparents, d'une saveur très-acide; il est très-soluble dans l'eau, fond à 160°, abandonne son eau et distille anhydre à 176°. Maintenu pendant longtemps à la température de 130°, il repasse à l'état d'acide fumarique. Il ne peut pas servir à obtenir l'acide aconitique duquel il est également isomère.

Fumaramide, C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>NO<sup>2</sup>. Elle se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'éther fumarique. Lamelles cristallines, incolores, solubles dans l'eau chaude seulement, insolubles dans l'alcool.

ACIDE QUINIQUE.

 $\dot{H}^{2} + C^{1} H^{10} O^{10}$ .

Etat naturel. — Combiné à la chaux dans l'écorce de quinquina.

**Propriétés.** — Prismes rhomboïdaux, obliques, analogues à ceux de l'acide tartrique, d'une saveur acide, très-solubles dans l'eau. La plupart des quinates, même ceux de chaux, de plomb et d'argent, sont très-so-lubles dans l'eau.

**Décompositions.** — Chauffé au delà de son point de fusion, il se transforme en hydroquinone incolore, en acide benzoïque, en acide phénylique, et en acide salycileux, qui distillent avec d'autres produits secondaires en laissant un résidu charbonneux. Chauffé avec un mélange d'hyperoxyde manganique et d'acide sulfurique (1), il se transforme en acide carbonique, en acide formique et en quinone.

# 306

Digitized by Google

<sup>(1) 1</sup> p. d'acide quinique, 4 p. de manganèse, 1 p. d'acide sulfurique étendu de 1/2 p. d'eau.

# ACIDE QUINIQUE.

a) Quinone,  $C^{12}H^4O^4$ . Elle se sublime en longs prismes d'un beau jaune; elle est très-fusible, très-volatile, d'une odeur éminemment irritante, soluble dans l'eau et dans l'alcool. On peut la transformer dans les corps suivants sans que les quantités relatives de carbone et d'oxygène qu'elle renferme varient.

b) *Hydroquinone incolore*, C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>O<sup>4</sup>. Elle se produit instantanément lorsqu'on met la quinone en contact avec l'hydrogène naissant, par exemple, avec des dissolutions d'acide sulfureux, d'iodide hydrique ou de telluride hydrique. Prismes incolores, inodores, très-fusibles et susceptibles d'être sublimés; très-solubles dans l'eau.

c) Hydroquinone verte,  $C^{12}H^5O^4$ . On l'obtient en faisant agir sur une dissolution de quinone une quantité d'acide sulfureux insuffisante pour la transformer en hydroquinone incolore, ou bien en mélangeant une solution de quinone à une autre d'hydroquinone incolore; soit enfin en enlevant de l'hydrogène à ce dernier corps, à l'aide, par exemple, du chlore, du chlorure ferrique, de l'acide nitrique, etc. Dans tous les cas, elle se sépare cristallisée en longs prismes déliés, verts et doués d'un éclat métallique magnifique. Elle possède l'odeur affaiblie de la quinone; elle est très-fusible et peut être sublimée partiellement; elle est peu soluble dans l'eau et se dissout au contraire très-bien dans l'alcool, qu'elle colore en jaune.

d) Chlorhydroquinone, C<sup>12</sup>H<sup>5</sup>O<sup>4</sup>Gl. On l'obtient par la dissolution de la quinone dans le chloride hydrique concentré. Prismes incolores, d'une odeur particulière et d'une saveur douceâtre ; très-fusible ; elle peut être sublimée, en partie, en écailles brillantes. Très-soluble dans l'eau.

e) Sulfhydroquinone,  $C^{12}H^5O^4S^2$ . Elle se sépare sous forme de précipité brun amorphe, en même temps qu'il se forme de l'hydroquinone verte, lorsqu'on fait passer un courant de sulfide hydrique dans une dissolution de quinone. Inodore, très-fusible, insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool qu'elle colore en rouge jaunâtre. Si dans cette solution alcoolique on fait passer du sulfide hydrique, elle se transforme, en même temps qu'il se dépose du soufre, en une combinaison jaune, cristalline qui a pour formule,  $C^{12}H^4O^4S$ .

# ACIDE BENZOÏQUE.

#### ACIDE SUCCINIQUE.

**H** + C·H<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

**Etat naturel et préparation.** — Dans le succin. On peut l'obtenir par l'action de l'acide nitrique sur les acides gras ou par la fermentation du malate calcique avec de la levure de bière.

Extraction. — En fondant l'ambre dans une cornue, ce qui permet à une partie de l'acide de se sublimer, tandis que l'autre distille avec l'eau.

**Proprtétés.** — Cristaux incolores, transparents, d'une saveur faiblement acide, inodores. Il fond à 180° et se sublime sous forme cristalline en perdant, suivant qu'on chauffe plus ou moins rapidement, la moitié ou la totalité de son eau de combinaison ; il fond alors à 145° et bout à 250°. Il est inflammable et brûle avec une flamme claire. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Succinamide, C'H/NO<sup>2</sup>. On l'obtient en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther succinique. Aiguilles blanches, déliées, peu solubles dans l'eau.

Succinimide, C<sup>o</sup>H<sup>5</sup>NO<sup>4</sup>. On l'obtient en chauffant faiblement l'acide succinique anhydre dans l'ammoniaque sèche. Elle se sublime en prismes incolores, très-solubles dans l'eau. Elle se comporte comme un acide faible.

ACIDE BENZOÏQUE.

# **<u><u>H</u></u>** + C<sup>1</sup> + H<sup>5</sup>O<sup>3</sup>.

**Etat naturel.** — Principalement dans le benjoin et dans la résine du Styrax de l'Inde orientale.

**Préparation.** — A l'aide de l'essence d'amandes amères, de l'acide cinnamique, de l'acide hippurique et de la populine (V. ces corps).

Extraction. — En fondant le benjoin dans une capsule, sur l'orifice de laquelle on colle une feuille de papier buvard, recouverte d'un cône en papier, dans l'intérieur duquel les aiguilles cristallines de l'acide

# ACIDE BENZOÏQUE.

volatil viennent se déposer. On parvient au même but, en faisant bouillir la résine pulvérisée avec de l'hydrate calcique, filtrant et concentrant la solution de benzoate calcique, puis la décomposant par le chloride hydrique qui en précipite l'acide benzoïque cristallisé. On le purifie en le faisant cristalliser de nouveau de sa dissolution bouillante ou en le sublimant.

**Propriétés.** — Aiguilles ou lamelles d'un blanc éclatant, longues, très-minces, et légèrement flexibles; inodores, d'une saveur très-faible; il fond à 120° et bout à 239°; il se prend en masse cristalline par le refroidissement. Il est combustible et brûle avec une flamme éclatante. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, l'alcool le dissout facilement.

Le sel argentique, ÅgBz, est très-peu soluble dans l'eau froide, il cristallise dans l'eau chaude.

#### TRANSFORMATIONS.

Acide benzoïque anhydre, C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>O<sup>3</sup>. On obtient cet acide en faisant agir de l'oxychloride phosphorique (1) sur du benzoate sodique desséché. Il se produit d'abord du phosphate sodique et du chlorure benzoïlique, (C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup>Gl. — V. Amygdaline), ce dernier forme ensuite avec la seconde moitié du benzoate, du chlorure sodique et de l'acide benzoïque anhydre. 6 éq. de sel s'unissent à 1 éq. d'oxychloride. L'action de l'oxychloride sur le sel se manifeste tout de suite, mais on chauffe à la fin pour la favoriser, puis on sépare les sels à l'aide de l'eau froide. — L'acide benzoïque anhydre constitue des prismes obliques; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; neutre; il fond à 42° et cristallise par le refroidissement. Il distille à près de 310°. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se transforme peu à peu en acide hydraté.

Benzamide, C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>NO<sup>2</sup>. Elle résulte de l'action prolongée de l'ammoniaque caustique sur le benzoate éthylique ou de celle de l'ammo-

(1) Cet oxychloride liquide  $\mathbb{P}Gl^{3}O^{2} = (2\mathbb{P} + 3\mathbb{P}Gl^{3})$ , s'obtient en distillant du chloride phosphorique  $\mathbb{P}Gl^{3}$ , avec la moitié de son poids d'acide oxalique complétement privé de son eau de cristallisation. Outre le produit en question, il se forme encore du chloride hydrique, de l'oxyde et de l'acide carboniques.

# ACIDE BENZOÏQUE.

niaque gazeuse sur le chloride benzoïlique (V. Amygdaline) ou sur l'acide benzoïque anhydre chauffé. Cristaux incolores, nacrés, fusibles et sublimables sans décomposition; très-solubles dans l'eau chaude. Elle se comporte vis-à-vis des alcalis et des acides comme l'oxamide.

Acide sulfobenzoïque,  $\dot{H}^2 + C^{14}H^4O^2\ddot{S}^2$ . On l'obtient en faisant passer de la vapeur d'acide sulfurique anhydre sur l'acide benzoïque cristallisé, opération qui enlève 2 at. d'eau à l'acide benzoïque. Masse cristalline, incolore, déliquescente, très-acide, qui forme avec les bases des sels particuliers, sans subir de décomposition. Le sel barytique neutre, très-soluble, a pour formule :  $\dot{B}a^2 + C^{14}H^4O^2\ddot{S}^2$ ; le sel barytique acide, peu soluble et bien cristallisé :  $\dot{H}Ba + C^{14}H^4O^2\ddot{S}^2$ .

Acide nitrobenzoïque,  $\dot{H} + C^{14}H^4O^2\ddot{N}$ . Il résulte de l'action de l'acide nitrique chaud et concentré sur l'acide benzoïque. Par le refroidissement, le nouvel acide cristallise dans la dissolution en aiguilles déliées et en lamelles tout à fait analogues à l'acide benzoïque, avec lequel il a d'ailleurs la plus grande analogie. Le sel argentique peu soluble et cristallisé a pour formule :  $\dot{Ag} + C^{14}H^4O^2\ddot{N}$ .

Acide benzamique,  $\dot{H} + C^{14}H^8NO^3$  ( $=\dot{H} + C^{14}H^4$  ( $NH^2$ ) O<sup>3</sup>). On l'obtient, en même temps qu'un dépôt de soufre, en faisant passer pendant longtemps un courant de sulfide hydrique dans une dissolution alcoolique de nitrobenzoate ammonique. Petits prismes incolores d'une saveur acide et douceâtre; très-solubles dans l'eau chaude. Leur dissolution s'altère promptement à l'air et devient brune.

Oxyde benzoïlique, C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup>. On l'obtient comme produit principal de la distillation sèche du benzoate cuprique. Il cristallise de sa dissolution dans l'alcool et dans l'éther en gros prismes obliques, incolores, fusibles à 70° et solubles dans l'eau. Fondu avec de la potasse, il se transforme en benzoate potassique en dégageant de l'hydrogène.

Benzonitrife, C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>N. Produit de la distillation du benzoate ammonique ou de l'acide hippurique. Liquide incolore, d'une odeur analogue à celle de l'essence d'amandes amères. Il bout à 191°; p. s. 1,007; il ne se mêle pas à l'eau. Le sulfide hydrique le transforme

|{

Digitized by Google

#### ACIDE SALYCILEUX.

en cristaux jaune-soufre de *sulfobenzamide*, C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>NS<sup>2</sup>, et l'eau en benzamide, lorsqu'on opère à la température de 150°.

Benzole (benzine),  $C^{12}H^6$ . L'acide benzoïque cristallisé, distillé avec un excès d'hydrate calcique, se décompose en acide carbonique et en un hydrogène carboné oléagineux, le benzole, qui distille. Le goudron provenant du charbon de terre en renferme aussi. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable; il ne se mêle pas à l'eau; p. s. 0,85; il bout à + 80°; il est solide et cristallisable à 0°. Il brûle avec une flamme très-éclairante; sous l'influence de la lumière solaire, il se combine au chlore pour former un composé cristallisable,  $C^{12}H^6Gl^6$ , dont la composition est vraisemblablement  $C^{12}H^3Cl^3 + 3HGl$ , car la chaleur le dédouble en ces deux composés. L'acide nitrique fumant le transforme en nitrobenzine,  $C^{12}H^5NO^4$ , (=  $C^{12}H^5ON$ ); la nitrobenzine est un liquide jaune pâle, plus dense que l'eau au fond de laquelle elle se précipite; d'une saveur douce, d'une odeur analogue à celle de l'essence d'amandes amères; elle bout à 242° et se solidifie à  $+ 3^\circ$ (Voyez plus loin Aniline).

# ACIDE SALYCILEUX.

**H**+ C<sup>1</sup><sup>4</sup>H<sup>5</sup>O<sup>3</sup>.

**Etat naturel.** — Dans toutes les parties des Spirées herbacées et ` dans les larves des diverses espèces de Chrysomèles vivant sur les saules.

Formation. - Par l'oxydation de la salicine.

ź

**Préparation.** — Par la distillation des fleurs de spirée avec de l'eau; . mieux, par la distillation de 3 p. de salicine avec 3 p. de bichromate potassique,  $4\frac{1}{2}$  p. d'acide sulfurique et 36 p. d'eau. Il se produit en même temps de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'eau, et l'acide salycileux passe sous forme oléagineuse; l'eau en entraîne une partie en dissolution.

**Propriétés.** — Huile d'un jaune pâle, d'une odeur fortement aromatique, d'une saveur brûlante; p. s. 1,173; il bout à 182°; peu soluble dans l'eau. C'est un acide faible, ses sels sont jaunes. Le chlorure ferrique colore sa dissolution en bleu violet.

# ACIDE SALYCIQUE.

#### TRANSFORMATIONS.

Acide chlorosalycileux,  $H + C^{14}H^{4}ClO^{3}$ . On l'obtient en faisant agir du chlore gazeux sur l'acide salycileux. Il cristallise en tables incolores, d'une odeur agréable, fusibles, sublimables, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Il peut former des sels avec les bases sans se décomposer. Le brome donne deux acides analogues.

Salycylhydramide, C<sup>+2</sup>H<sup>+8</sup>N<sup>2</sup>O<sup>6</sup>. Lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'acide salycileux avec de l'ammoniaque caustique en excès, il se sépare d'abord un sel ammonique, qui ne tarde pas à se redissoudre et à se transformer en salycilhydramide qui cristallise en prismes jaunes. Elle est insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool.

Acide salycilique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{14}\mathbf{H}^5O^5$ . On l'obtient en chauffant l'acide salycileux avec de l'hydrate potassique; il y a, dans ce cas, dégagement d'hydrogène.

### ACIDE SALYCIQUE.

# $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{H}^{\dagger} \mathbf{O}^{\dagger}$ .

**Etat naturel.** — Dans le *Gaultheria procumbens*, à l'état de salycilate méthylique, qu'on obtient sous la forme d'une huile, en distillant cette plante avec de l'eau (*Essence de Wintergreen*).

Formation. — Voyez acide salycileux.

**Préparation.** — On le retire le plus avantageusement de l'essence de Wintergreen du commerce, qui, chauffée avec une lessive de potasse, se transforme en alcool méthylique et en salycilate potassique dont on retire l'acide de la même manière que l'acide benzoïque.

**Propriétés.** — Prismes incolores, inodores, fusibles à 158°, sublimables, peu solubles dans l'eau froide. Il présente beaucoup d'analogie avec l'acide benzoïque. Le chlorure ferrique colore sa dissolution en bleu.

# ACIDE SALYCIQUE.

#### TRANSFORMATIONS.

Les acides chloro- et bromo-salyciliques sont des acides salyciliques dont un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs équivalents de ces corps halogènes, suivant que leur action sur l'acide salycilique a été plus on moins prolongée.

Salycilamide, C<sup>1</sup><sup>4</sup>H<sup>7</sup>NO<sup>4</sup>. Elle se produit par la distillation du salycilate ammonique, ou par l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'essence de Wintergreen. Lamelles cristallines, jaune pâle, peu solubles dans l'eau, très-fusibles, sublimables. Elle se comporte comme un acide faible.

Acide phénylique ou carbolique,  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{12}\mathbf{H}^{5}\mathbf{O}$ . On l'obtient en distillant l'acide salycilique avec un excès de chaux. Il se forme du carbonate calcique, tandis que l'acide phénylique distille. Le goudron de bois et celui de charbon de terre en renferment aussi et on peut l'en extraire de la manière la plus avantageuse. A cet effet, on agite, avec une solution concentrée de potasse caustique, l'huile qui provient de la distillation du goudron, on enlève l'huile qui ne s'est pas dissoute et l'on sépare l'acide phénylique de la dissolution potassique, à l'aide du chloride hydrique. On le prive ensuite de son eau, en le distillant sur du chlorure calcique.

Cet acide constitue de grands prismes incolores d'une odeur analogue à celle du castoréum, d'une saveur brûlante; il est fusible déjà à 35° et ne redevient solide qu'à 15°. Entrant en ébullition à 188°; p. s. 1,065; non miscible à l'eau dans laquelle il est peu soluble. Il attire promptement l'humidité et conserve alors une consistance oléagineuse. Le chlorure ferrique colore sa dissolution en violet. Il est très-vénéneux. C'est un acide très-faible.

Le chlore, suivant son mode d'action, peut lui enlever un nombre variable d'équivalents d'hydrogène auxquels il se substitue. Les divers produits ainsi obtenus sont caractérisés par une odeur éminemment désagréable et persistante, et sont des acides plus forts que l'acide phénylique.

#### ACIDE CINNAMIQUE.

**H** + C'<sup>8</sup>H<sup>7</sup>O<sup>3</sup>.

**Etat naturel.** — Dans les baumes de Tolu et du Pérou, et dans le Styrax (V. *Baumes*).

Formation. — Par l'oxydation de l'essence de canelle (Voyez ce corps).

**Préparation.** — On l'extrait préférablement du styrax, qu'on fait bouillir avec une solution de carbonate sodique; on sépare par le filtre la dissolution de cinnamate sodique de la masse résinoïde insoluble, et l'on précipite l'acide cinnamique par le chloride hydrique. On le purifie ensuite par des cristallisations successives ou par sublimation.

**Propriétés.** — Il cristallise dans l'eau chaude en aiguilles déliées ; dans l'alcool, en grands prismes transparents facilement clivables. Il est inodore, peu sapide, peu soluble dans l'eau, fusible à 137°; il bout à 290°, mais en se décomposant partiellement. Très-analogue à l'acide benzoïque dont il diffère en ce que, chauffé avec du bichromate potassique et de l'acide sulfurique, il donne de l'essence d'amandes amères, et, distillé avec de l'hypochlorite sodique, une huile chlorée d'une odeur agréable.

Il produit, avec les acides nitrique et sulfurique, des acides copulés, analogues par leur composition aux acides nitro et sulfo-benzoïques.

ACIDE MÉCONIQUE.

 $H^{3} + C^{1}HO^{1}$ .

**Etat naturel.** — Dans le suc laiteux du pavot (*Papaver somnife-rum*) et dans l'opium qu'on en retire.

**Préparation.** — On traite de nouveau par le chloride hydrique chaud et étendu le méconate calcique impur, qu'on obtient dans l'extraction de la morphine (V. cet *Alcaloïde*). On dissout dans l'ammoniaque chaude l'acide encore impur obtenu cristallisé par le refroidissement; on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau chaude, et l'on sépare l'acide dans la solution chaude par le chloride hydrique. **Propriétés.** — Il cristallise en lamelles ou en prismes incolores, brillants, d'une saveur acidule et très-peu solubles dans l'eau. Il colore les solutions ferriques en rouge foncé. L'acide cristallisé renferme 6 at. d'eau de cristallisation, qu'il perd à + 100°.

**Décomposition.** — Chauffé à + 200°, ou porté et maintenu longtemps à l'ébullition avec de l'eau ou surtout avec du chloride hydrique étendu, il se décompose en acide carbonique et en *acide coménique*,  $\dot{\mathbf{H}}^2 + C^{12}\mathbf{H}^2O^3$ , qui cristallise en grains très-durs et très-peu solubles.

Ce nouvel acide, lorsqu'on le distille, produit un autre composé qui se sublime en feuilles très-brillantes et très-fusibles, et que l'on nomme acide pyrocoménique,  $\dot{H} + C^{10}H^3O^5$ . Si l'on maintient longtemps à l'ébullition la solution de coménate ammonique et qu'on la sature ensuite exactement avec le chloride hydrique, il se sépare de l'acide coménamique,  $\dot{H} + C^{12}H^4NO^7$ , cristallisé en écailles brillantes et très-peu solubles.

Il existe encore un grand nombre d'acides organiques; les uns ne se présentent que rarement et ont, par cela même, un intérêt moins général; les autres sont ou des éléments ou des produits de transformation d'autres principes végétaux et doivent être étudiés avec eux.

# II. Bases.

Les bases organiques salifiables (alcalis des végétaux) se rencontrent dans les divers genres et familles de plantes, et sont combinées aux acides végétaux; elles constituent ordinairement, malgré leurs faibles proportions, les principes actifs des plantes remarquables, soit par leurs propriétés vénéneuses, soit par leurs vertus médicales. La plupart sont cristallisables et fixes; quelques-unes sont liquides et volatiles. Le plus grand nombre sont incolores; quelques-unes seulement sont colorées. Presque toutes sont peu solubles dans l'eau, beaucoup, au contraire, se dissolvent mieux dans l'alcool. La plupart ont une saveur amère, une réaction alcaline, et, comme les bases inorganiques, saturent les acides pour former des sels.

Leur extraction se réduit ordinairement à traiter la substance végétale (racines, écorces, fruits) par le chloride hydrique très-étendu, et à précipiter ensuite les alcaloïdes au moyen d'un alcali, ou à les extraire par la distillation avec les alcalis : mais, comme par le premier procédé on extrait encore beaucoup d'autres substances qui sont précipitées avec les bases végétales, il faut les en isoler à l'aide de divers moyens de purification, ce qui rend ordinairement la séparation de ces corps très-compliquée et très-difficile.

Toutes les bases organiques contiennent du nitrogène ; celles qui sont liquides ne renferment pas d'oxygène. Quand elles s'unissent aux oxacides, 1 atome d'eau entre toujours dans la composition du sel, et l'on ne peut l'enlever sans détruire le sel ; lorsqu'elles se combinent aux hydracides, il ne s'ajoute ni ne se sépare aucun atome d'eau. On peut donc considérer les bases organiques, soit comme des composés ammoniques copulés, dans lesquels toute la quantité d'ammoniaque passe à l'état d'ammonium ou d'oxyde ammonique lors de la combinaison des alcaloïdes avec les acides, sans abandonner la copule, ou bien comme des ammoniaques dont les équivalents d'hydrogène sont remplacés par des corps organiques (V. Ethylamine).

Avec les chlorures platinique et mercurique, leurs chlorures forment des sels doubles, dont la composition et les propriétés sont tout à fait analogues à celles des sels ammoniques correspondants. Les sels doubles insolubles ou peu solubles s'obtiennent à l'état de précipités jaunes ou blancs, fréquemment cristallins, lorsqu'on mélange une dissolution de l'un de ces sels, additionnée d'un peu de chloride hydrique, avec une solution de chlorure platinique ou mercurique. Les sels de la plupart des alcaloïdes donnent, avec l'acide tannique, des précipités insolubles.

Aucun des alcaloïdes naturels n'a pu jusqu'ici être obtenu artificiellement. On est cependant parvenu à produire artificiellement un trèsgrand nombre de corps basiques, présentant les mêmes propriétés générales et la même constitution que les corps naturels. Nous étudierons ces corps avec ceux à l'aide desquels on les prépare.

# MORPHINE. — CODÉINE. — THÉBAINE. — PORPHYROXINE. — NARCÉINE. — OPIANINE. — PAPAVÉRINE. — NARCOTINE.

**Etat naturel.** — Seulement dans l'opium (suc laiteux et desséché du pavot) ou elles accompagnent l'acide méconique. On ne sait pas positivement si toutes les sortes d'opium contiennent toutes ces bases. La plus grande quantité de morphine que renferment toutes les espèces d'opium varie de 7 à 8 p. 0/0, et c'est à cet alcaloïde surtout que l'opium semble devoir ses propriétés narcotiques.

**Extraction.** — Après avoir réduit l'opium en petits fragments, on l'épuise à plusieurs reprises par l'eau froide. La plus grande partie de la narcotine demeure dans le résidu d'où on peut l'extraire à l'aide du chloride hydrique étendu, ou au moyen de l'alcool ou de l'éther bouillants. Après avoir concentré par évaporation la solution aqueuse, on la mélange avec une solution de chlorure calcique, qui en précipite le méconate calcique impur et coloré en brun. On acidule légèrement par le chloride hydrique la liqueur filtrée; on la fait ensuite macérer avec du charbon animal; on la filtre de nouveau, et puis on la fait évaporer jusqu'à cristallisation. Elle se prend alors en une masse rayonnée consistant en un sel double de morphine et de codéine. On exprime cette masse, on la dissout dans l'eau chaude, puis on la précipite par l'ammoniaque. Le précipité est de la morphine et la codéine reste en dissolution. On concentre la solution par évaporation; il se dépose encore de la morphine, et l'on précipite alors la codéine par un excès d'hydrate potassique, dans lequel la morphine reste en dissolution. Dans l'eaumère brune où a cristallisé le sel double de morphine et de codéine, restent la thébaïne, la narcotine, etc.

On prépare la morphine d'une manière plus avantageuse, sans avoir égard aux autres bases, par le procédé suivant : on fait macérer trois fois de suite l'opium, chaque fois avec un poids d'eau triple du sien ; chaque fois aussi on exprime fortement la masse. On mélange la dissolution obtenue, à la température de l'ébullition, avec un lait de chaux également bouillant (1). Après avoir fait bouillir le mélange pendant quelques minutes, on le passe à travers un linge ; la chaux retient alors toute la narcotine, l'acide méconique, etc. ; la dissolution contient toute la morphine. On la concentre fortement par évaporation, on la filtre de nouveau, on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute alors du sel ammoniac pulvérisé (2), qui en sépare la morphine sous forme de petites aiguilles cristallines. On obtient cet alcaloïde tout à fait incolore, en le faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool.

1. Morphine, C<sup>3</sup><sup>4</sup>H<sup>1</sup><sup>9</sup>NO<sup>6</sup>. La morphine cristallisée dans l'alcool constitue de petits prismes incolores et brillants ; lorsqu'elle a été précipitée par l'ammoniaque, c'est une masse blanche, pulvérulente. La morphine a une saveur légèrement amère et une réaction alcaline. Elle se dissout dans 1000 p. d'eau; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Elle se dissout facilement dans la potasse caustique. Elle fond, en perdant 5,8 p. 0/0 ou 2 at. d'eau, dont l'un est de l'eau d'hydratation. Elle se prend en une masse cristalline par le refroidissement. C'est un poison narcotique.

Avec le chloride hydrique, la morphine forme un sel qui cristallise en longs prismes déliés. Le sel obtenu avec l'acide sulfurique a la même forme.

La dissolution des sels de morphine se colore en bleu foncé avec le chlorure ferrique neutre. Avec l'acide iodique, elle met en liberté l'iode reconnaissable par sa réaction sur l'amidon.

(2) On ajoute 30 grammes de sel ammoniac pour 500 grammes d'opium.



<sup>(1)</sup> Ce lait de chaux doit contenir un poids de chaux environ égal à 1/4 de l'opium.

Chauffée avec de l'hydrate potassique, la morphine donne de la méthylamine.

2. Codéine, C<sup>3</sup><sup>6</sup>H<sup>2</sup><sup>1</sup>NO<sup>5</sup>. Elle cristallise en grands prismes incolores, doués d'une saveur faible, d'une réaction alcaline, solubles dans 2 parties environ d'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther. Fusible déjà dans l'eau bouillante.

3. Thébaïne, C<sup>3</sup><sup>8</sup>H<sup>3</sup><sup>1</sup>NO<sup>6</sup>. Cristallisable, d'une saveur âcre, d'une réaction alcaline; un peu soluble dans l'eau.

4. Narcéine, C<sup>4</sup><sup>6</sup>H<sup>2</sup><sup>9</sup>NO<sup>18</sup>. Prismes très-déliés, d'une saveur légèrement amère. Très-peu soluble dans l'eau froide ; se dissolvant, au contraire, très-bien dans l'eau chaude ; insoluble dans l'éther ; fusible à 92°.

5. Porphyroxine. Elle constitue des aiguilles déliées; elle est précipitable par l'ammoniaque. Sa dissolution dans le chloride hydrique devient rouge lorsqu'on la chauffe.

6. Opianine, C<sup>66</sup>H<sup>36</sup>NO<sup>21</sup>. Prismes longs et brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud; sa dissolution alcoolique a une réaction alcaline et une saveur amère. Narcotique.

7. Papavérine, C<sup>4</sup><sup>•</sup>H<sup>2</sup><sup>1</sup>NO<sup>•</sup>. Prismes incolores, insolubles dans l'eau. Elle se colore en bleu sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Elle n'est pas vénéneuse.

8. Narcotine, C<sup>4</sup><sup>6</sup>H<sup>25</sup>NO<sup>14</sup>. Prismes incolores, brillants, insipides, insolubles dans l'eau et dans la potasse caustique, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa réaction n'est pas alcaline. La narcotine est fusible, mais elle se transforme à 220° en ammoniaque et en une substance brune, fusible, analogue à l'humus et exempte de nitrogène. Ses sels ne cristallisent pas, ou très-difficilement. Elle est précipitée par les alcalis de sa dissolution, qui est très-amère, sous forme d'une poudre blanche, amorphe. Chauffée avec de l'hydrate potassique, elle se transforme en triméthylamine.

La narcotine, dissoute dans un excès d'acide sulfurique étendu et

chauffée avec de l'hyperoxyde manganique, se transforme en cotarnine, en acide opianique et en eau.

Cotarnine, C<sup>26</sup>H<sup>13</sup>NO<sup>6</sup>. C'est une base organique qui cristallise en prismes incolores, très-solubles dans l'eau bouillante, doués d'une réaction alcaline et d'une saveur très-amère.

Acide opianique,  $\dot{H} + C^{20}H^9O^9$ . Il cristallise en prismes incolores, déliés. Très-peu soluble, fusible à 140°, température à laquelle il reste longtemps mou et amorphe; il est alors insoluble dans l'eau et même dans les alcalis. Il forme, avec la chaux, la baryte et les oxydes plombique et argentique, des sels cristallisables.

L'acide opianique, chaussé avec de l'hyperoxyde plombique et de l'acide sulfurique, se transforme en *acide hémipinique*,  $\dot{H} + C^{10}H^{4}O^{5}$ , qui cristallise en grands prismes à quatre pans, obliques, peu solubles, fusibles et sublimables.

Opiamone, C<sup>4</sup><sup>6</sup>H<sup>1</sup><sup>9</sup>NO<sup>1</sup><sup>6</sup>. Corps analogue à un amide. On l'obtient en chauffant jusqu'à 100<sup>o</sup> l'opianate ammonique. C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, très-fusible. Chauffé avec une dissolution de potasse caustique, il perd les  $\frac{5}{4}$  de son nitrogène sous forme d'ammoniaque, et se transforme en un acide nitrogéné que les acides précipitent de sa dissolution jaune sous forme de beaux flocons de la même couleur.

D'après la manière dont se comporte, comme on va le voir, l'acide opianique avec l'acide sulfureux et le sulfide hydrique, on peut vraisemblablement admettre que cet acide, outre son atome d'eau basique, renferme encore 2 at. d'eau combinés à l'état de copule, de telle sorte que sa composition devrait être représentée par la formule :

# $\dot{H} + C^{20}H^{7}O^{7}\dot{H}^{2}$ .

Acide opianosul fureux,  $\dot{H} + C^{20}H^7O^7\ddot{S}^2$ . On l'obtient en dissolvant l'acide opianique dans l'acide sulfureux liquide chaud. Masse cristalline déliée, inodore, d'une saveur à la fois douceâtre et amère. Il forme, avec l'acide plombique et la baryte, des sels facilement solubles et qui cristallisent bien.

Acide sulfopianique,  $\dot{H} + C^{20}H^{7}O^{7}H^{2}$ . On l'obtient en faisant arriver du sulfide hydrique dans une solution aqueuse d'acide opianique portée à + 70°. L'acide sulfopianique se sépare sous forme

QUININE, QUINIDINE, CINCHONINE, CINCHONIDINE. 321 d'une poudre jaune pâle. Il est insoluble dans l'eau, dans laquelle il fond à 100°, en donnant une huile, limpide et jaune. Il est soluble dans l'alcool, qu'il colore en jaune, et cristallise dans cette dissolution en prismes déliés de couleur jaune pâle. Il est soluble dans les alcalis, qu'il colore également en jaune; les acides le précipitent de cette solution sans l'altérer.

### QUININE, - QUINIDINE, - CINCHONINE. - CINCHONIDINE.

**Etat naturel.** — Seulement dans l'écorce du quinquina vrai qui provient des bonnes espèces de *Cinchona*, où elles se trouvent unies aux acides tannique et quinique. C'est le quinquina royal ou *Quinquina calysaya* qui renferme le plus de quinine, le *Quinquina gris* qui contient le plus de cinchonine, et celui de *Bogota* le plus de chinidine et de cinchonidine. Dans les autres écorces de quinquina, surtout dans celles d'une pureté douteuse, on a encore trouvé d'autres bases qu'on n'a pas assez étudiées jusqu'ici (1).

**Extraction.** — On fait macérer à plusieurs reprises le quinquina grossièrement pulvérisé avec de l'eau acidulée par le chloride hydrique ; on mélange avec du carbonate sodique la dissolution filtrée ; on lave le précipité, on l'exprime et on le dessèche. Il renferme de la quinine, de la cinchonine, du tannate calcique, et d'autres corps. On extrait les deux alcaloïdes par l'alcool bouillant : la liqueur, qui est encore très-colorée, est filtrée et neutralisée par l'acide sulfurique étendu ; on en sépare alors l'alcool par distillation. Le sulfate quinique cristallise par le refroidissement ; on l'obtient incolore en le traitant par le charbon animal et en le faisant cristalliser de nouveau. L'eau-mère colorée renferme le sulfate cinchonique. Pour isoler les bases, on dissout ces sels dans l'eau et on les précipite par l'ammoniaque.

1. Quinine, C<sup>20</sup>H<sup>12</sup>NO<sup>2</sup>. Précipitée par l'ammoniaque, elle constitue

<sup>(1)</sup> Certaines espèces d'écorces de faux quinquina, entre autres une espèce appelée Quinquina nova, contiennent en outre un acide faible, l'acide quinovique  $= C^{20}H^{14}O^2$ . Il est blanc, amorphe, insoluble dans l'eau; ses sels ont une saveur très-amère.

## 322 QUININE, QUINIDINE, CINCHONINE, CINCHONIDINE.

une masse blanche terreuse, cristallisant très-difficilement, même dans l'alcool. Elle fond en perdant son eau de constitution et se transforme en une substance résinoïde d'une saveur très-amère, d'une réaction alcaline, soluble dans 200 p. d'eau bouillante, assez soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool.

La plupart des sels quiniques sont cristallisables et possèdent une saveur extrêmement amère ; ils sont précipités par les alcalis, ainsi que par le chlorure platinique, l'acide tannique et l'acide oxalique.

Sulfate quinique basique,  $2C^{20}H^{12}NO^2 + \dot{H}\ddot{S} + 6aq$ . C'est la forme principale sous laquelle on administre la quinine comme médicament. Il cristallise, en longs prismes brillants, d'une dissolution saturée à chaud de quinine dans l'acide sulfurique étendu. Comme produit industriel, il se présente ordinairement, en raison de la perte d'une partie de son eau de cristallisation qu'il a subie, sous l'aspect d'une masse légère, blanche, spongieuse, constituée par des aiguilles cristallines, courtes et très-déliées. Sa saveur est amère au plus haut degré ; il est trèsdifficilement soluble dans l'eau; il se dissout, au contraire, facilement dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, à laquelle il communique une couleur bleue chatoyante. Il fond comme la cire; se colore en rouge magnifique, à une température plus élevée; puis se carbonise. La dissolution, mélangée de chloride hydrique, donne, avec le chlorure platinique, un précipité jaune cristallin, et avec le chlorure mercurique, un précipité blanc ; ces précipités sont des chlorures doubles. Le sulfate quinique basique contient plus de 75 0/0 de quinine.

Le sulfate quinique neutre donne de plus grands cristaux ; il est plus soluble, a une réaction acide et est efflorescent.

2. Quinidine. Isomère de la quinine ; elle cristallise en grands prismes très-efflorescents.

3. Cinchonine,  $C^{2^{\circ}}H^{1^{\circ}}NO$ . Précipitée par l'ammoniaque, c'est une masse blanche terreuse; elle cristallise facilement dans la dissolution alcoolique en prismes brillants. Insoluble dans l'eau et dans l'éther; du reste, parfaitement semblable à la quinine. Le *sulfate neutre* forme des cristaux nacrés assez grands.

4. Cinchonidine. Isomère de la cinchonine ; elle cristallise en prismes

Digitized by Google

qui diffèrent surtout de ceux de son isomère en ce qu'ils ne sont pas efflorescents; elle forme, avec les acides, des sels qui ont une autre constitution que ceux de la cinchonine.

Si l'on arrose les sulfates de ces quatre alcaloïdes avec un peu d'eau et de l'acide sulfurique, et si on les maintient avec précaution en fusion à la température de 130° pendant plusieurs heures, ils se transforment en deux nouvelles bases, la *quinicine* et la *cinchonicine*, isomères de la quinine et de la cinchonine, mais complétement différentes de ces dernières par toutes leurs propriétés. La quinine et la quinidine donnent la quinicine ; la cinchonine et la cinchonidine la cinchonicine (1).

Le léukol (quinoléine), C<sup>18</sup>H<sup>8</sup>N, n'est pas une base naturelle; on l'obtient en fondant ensemble la quinine, la cinchonine ou la strychnine et l'hydrate potassique; on l'obtient également dans la distillation sèche du charbon de terre; il est donc plus avantageux de l'extraire de l'huile volatile de houille.

Liquide incolore, oléagineux, d'une odeur forte et caractéristique; d'une saveur brûlante; p. s. 1,081; il bout à + 239°; il est peu soluble dans l'eau. Ses sels sont inodores, cristallisables.

#### STRYCHNINE ET BRUCINE.

**Etat naturel.** — Dans le genre Strychnos, notamment dans les noix vomiques, qui sont les fruits du Strychnos Nux vomica.

**Extraction.** — Les noix vomiques bien desséchées et pulvérisées sont, à plusieurs reprises, traitées par l'eau bouillante; puis le liquide évaporé à consistance sirupeuse est mélangé avec de l'hydrate calcique (2). Le précipité qui contient les deux bases est desséché et bouilli avec de l'alcool. Lorsqu'on évapore le liquide, la strychnine cristallise la première, et la brucine reste dans les eaux-mères, avec quelque peu de strychnine. En neutralisant les eaux-mères par de l'acide nitrique

(1) Le corps qu'on nomme *quinoïdine*, et qu'on obtient dans la fabrication de la quinine, est un mélange de substances qui renferment, comme élément principal, de la quinine amorphe, altérable surtout, à ce qu'il paraît, par la lumière.

(2) 60 gr. de chaux éteinte pour 500 gr. de noix vomiques.

### VÉRATRINE ET JERVINE.

très-étendu et faisant cristalliser; on sépare le nitrate strychnique, qui cristallise le premier, d'avec le sel de brucine, celui-ci cristallisant seulement plus tard. On dissout dans l'eau les sels décolorés par le charbon, et l'on précipite les bases par l'ammoniaque.

1. Strychnine, C<sup>4,2</sup>H<sup>2</sup>N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>. Petits prismes incolores, infusibles, d'une saveur éminemment amère, d'une réaction alcaline. Très-peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et dans l'alcool absolu.

La plupart des sels strychniques sont cristallisables, doués d'une saveur très-amère. Ils produisent le tétanos, comme la strychnine ellemême, et sont des poisons mortels. Contre-poison : acide tannique, par exemple, le thé, une dissolution de noix de Galle. Leur dissolution donne un précipité cristallin, avec le sulfocyanure potassique. Quand on verse sur eux une goutte d'acide sulfurique et une autre d'une dissolution de chromate potassique, ils prennent une magnifique couleur violette.

2. Brucine.  $C^{4}{}^{6}H^{2}{}^{6}N^{2}O^{8}$ . Elle ressemble beaucoup à la strychnine ; elle est aussi très-vénéneuse, néanmoins elle est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle rougit au contact de l'acide nitrique.

## VÉRATRINE ET JERVINE.

**Etat naturel.** — La vératrine se trouve dans les semences des Veratrum Sabadilla (1) et dans les racines du V. album; on ne rencontre la jervine que dans ces dernières. Leur extraction est analogue à celle des alcaloïdes précédents.

1. Vératrine, C<sup>5</sup> <sup>e</sup>H<sup>2</sup> <sup>4</sup>NO<sup>6</sup>. Poudre blanche très-fusible, se solidifiant en une masse résineuse d'une saveur très-âcre; elle agit en poudre et même en solution, quoiqu'en très-petite quantité, comme un puissant sternutatoire; elle est très-vénéneuse; à peine soluble dans l'eau.

(1) Combiné à un acide sublimable et cristallisé, l'acide vératrique =  $\dot{H} + C^{18}H^9O^7$ .



#### ATROPINE.

Mélangée à l'acide sulfurique, elle devient jaune, rouge et enfin violette. Ses sels ne sont pas précipités par le chlorure platinique.

2. Jervine, C<sup>6</sup><sup>0</sup>H<sup>45</sup>N<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Prismes incolores, fusibles, à peine solubles dans l'eau.

### COLCHICINE.

Etat naturel. — Dans toutes les parties du Colchicum autumnale. **Propriétés.** — Prismes incolores, inodores, d'une saveur très-amère et prenant à la gorge. Elle est assez soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Même en très-petite quantité, elle cause des vomissements et de la diarrhée, mais elle n'est pas sternutatoire. Très-vénéneuse.

### ÉMÉTINE.

**Etat naturel.** — Dans l'*ipecacuanha* qui est la racine du *Cephaëlis ipecacuanha*; surtout dans l'écorce extérieure, qui contient aussi de la fécule.

**Propriétés.** — Poudre blanche, très-fusible, d'une saveur faible et amère ; alcaline, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. — C'est un vomitif énergique, même à très-faible dose.

#### ATROPINE.

# C<sup>5</sup> <sup>4</sup>H<sup>2</sup> <sup>3</sup>NO<sup>6</sup>.

**Etat naturel.** — Dans toutes les parties de l'Atropa belladona et du Datura stramonium.

**Extraction.** — Comme celle des précédentes, avec cette restriction qu'il faut tenir compte de sa solubilité dans l'eau et de sa facile décomposition lorsqu'on chauffe ses solutions.

**Propriétés.** — Elle cristallise en prismes blancs et déliés; elle est fusible, possède une saveur très-désagréable, amère et âcre; elle est soluble dans 30 p. d'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool. En dissolution, même combinée aux acides, elle se décompose facilement avec production d'ammoniaque.

#### SOLANINE.

Le sulfate et le chlorure atropiniques cristallisent en aiguilles déliées, inaltérables au contact de l'air et très-solubles dans l'eau. L'atropine est très-vénéneuse. Elle occasionne, même à très-petite dose, la dilatation de la pupille.

## HYOSCYAMINE.

Etat naturel. — Dans les feuilles et dans les semences des Hyogcyamus niger et albus.

**Propriétés.** — Prismes déliés, d'un éclat soyeux; inodores lorsqu'ils sont purs, d'une odeur repoussante et étourdissante lorsqu'ils sont humides et impurs, d'une saveur désagréable, très-âcre; très-fusibles. Assez soluble dans l'eau et alcaline; se décomposant très-rapidement au contact des alcalis. Très-vénéneuse; causant une dilatation persistante de la pupille.

### ACONITINE.

**Etat naturel.** — Dans les feuilles et dans les fruits de l'Aconitum Napellus, et probablement de toutes les espèces d'aconit. Elle accompagne l'acide aconitique.

**Propriétés.** — Masse granuleuse et cristalline ou amorphe et transparente ; inodore, amère et âcre, très-fusible ; peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Très-vénéneuse.

## SOLANINE.

**Etat naturel.** — Dans plusieurs espèces de Solanum ; surtout dans les germes éticlés des pommes de terre conservées dans les caves.

Extraction. — On fait macérer les germes de pommes de terre dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique; le liquide décanté et filtré est décomposé par de l'hydrate calcique pulvérulent, en léger excès; le précipité filtré et complétement desséché, est alors porté à plusieurs reprises à l'ébullition dans de l'alcool. La plus grande partie de la solanine se dépose par le refroidissement de la solution filtrée bouillante.

Propriétés. - Poudre blanche, composée de petites lamelles cris-

### NECOTINE.

tallines. Par l'évaporation de sa solution alcoolique, on obtient une masse amorphe, transparente, que l'on ne peut plus faire cristalliser, inodore, d'une saveur âcre et repoussante. Peu soluble dans l'eau. C'est une base faible. Ses sels ne sont pas précipités par le chlorure platinique. Elle est vénéneuse.

### CONIINE.

# C''6H''5N.

**Btat naturel.** — Dans toutes les parties de la ciguë (*Conium maculatum*), mais surtout dans les semences mûres.

Extraction. — On distille les parties vertes ou les semences de la plante avec une lessive de potasse étendue; la coniine passe alors dissoute dans l'eau. On sature exactement le produit de la distillation avec l'acide sulfurique, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on distille avec une solution concentrée de potasse. La coniine passe alors à l'état d'huile, qui nage à la surface d'un peu d'eau saturée de cette base. On la débarrasse de l'ammoniaque qui s'est formée, en la plaçant dans le vide.

**Propriétés.** — Liquide oléagineux, transparent, incolore; p. s. 0,89; douée d'une odeur de ciguë étourdissante et désagréable, d'une saveur âcre et très-repoussante. Elle entre en ébullition à 212°. Elle dissout l'eau qu'elle abandonne lorsqu'on la chauffe ; c'est ce qui fait que la coniine se trouble par la simple chaleur de la main : elle est alcaline et soluble dans 100 p. d'eau. On peut la mélanger avec l'alcool et l'éther. La coniine, ainsi que les dissolutions de ses sels, exposées à l'air, ne tardent pas à brunir et à se détruire enfin complétement, en dégageant de l'ammoniaque. La coniine est éminemment vénéneuse.

### NICOTINE.

### C'ºH'N.

**Etat naturel.** — Dans les feuilles et dans les semences des différentes sortes de tabac. Les mauvaises espèces en contiennent jusqu'à 7 ou 8 p. 0/0; les bonnes en renferment moins.

### CAFÉINE.

**Extraction.** — On fait digérer à plusieurs reprises\_les feuilles de tabac dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. On les exprime, on réduit le liquide à moitié par évaporation, on le distille avec de la potasse caustique, et on extrait la nicotine de la substance qui a distillé, au moyen de l'éther. On chasse l'éther de cette dissolution par évaporation, et l'on chauffe à la fin jusqu'à 140°. On distille à 190° la nicotine brune et encore impure sur de la chaux vive, dans un courant d'hydrogène sec.

**Propriétés.** — Liquide incolore, d'une odeur de tabac assez faible, mais que la chaleur rend étourdissante; p. s. 1,048; assez soluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Elle bout à 250°, mais en se décomposant pàrtiellement. Sa réaction est alcaline; exposée à l'air, elle brunit et se décompose. Eminemment vénéneuse.

## CAFÉINE.

## C'6H'0N'O'.

**Btat naturel.** — Dans le café, dans le thé, dans le thé du Paraguay (de l'*Ilex paraguayensis*) et dans le Guarana (masse extraite des fruits du *Paulinia sorbilis*).

**Extraction.** — On dessèche bien les fèves de café qui en renferment  $\frac{1}{2}$  p. 0/0, on les pulvérise et on les traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante ; on précipite de cette infusion les autres matières qui s'y trouvent, au moyen de l'acétate plombique basique, et l'excès de plomb resté dans la dissolution filtrée est précipité par le sulfide hydrique ; après la filtration, on concentre le liquide par évaporation. La caféine cristallise par le refroidissement et on la purifie par des cristallisations répétées.

On l'extrait de la même manière du thé, qui en renferme 6 p. 0/0. On peut aussi évaporer à siccité la liqueur débarrassée du plomb, mélanger intimement le résidu avec du sable et le soumettre à une sublimation très-lente, dans l'appareil employé pour la purification de l'acide benzoïque.

**Propriétés.** — Prismes incolores, longs, soyeux et très-déliés; d'une saveur amère faible; très-peu solubles dans l'eau froide, l'alcool et

328

Digitized by Google

### THÉOBROMINE.

l'éther. A + 100° elle perd 8,5 p. 0/0 ou 2 at. d'eau de cristallisation; elle fond à + 178° et se sublime à + 185°. L'acide tannique donne un précipité cristallin blanc, et le chlorure platinique un précipité jaune, également cristallin, dans sa solution dans le chloride hydrique. La caféine forme avec l'acide sulfurique et le chloride hydrique des composés cristallisés décomposables par l'eau. Elle renferme 29 p. 0/0 de nitrogène. Chauffée avec l'hydrate potassique, elle donne naissance à de la méthylamine.

Par l'action de l'eau chlorée ou de l'acide nitrique elle est transformée en acide amalique,  $C^{12}H^6N^2O^8$ ; il se forme en même temps de la méthylamine et du cyanide hydrique. Cet acide se présente sous forme de cristaux incolores, très-peu solubles qui se colorent en violet-pensée, sous l'influence des alcalis, et teignent la peau en rose. Par l'action prolongée du chlore, elle se transforme en acide carbonique et en un corps incolore,  $C^{10}H^6N^2O^6$ , qui cristallise en écailles brillantes et sublimables déjà à + 100°.

### THÉOBROMINE.

## C14H8N404.

Etat naturel. — Dans les fèves du cacao (fruits du Theobroma cacao).

Extraction. — Comme celle de la caféine. Pour la purifier, on la dissout dans la potasse caustique, et on la précipite par le sel ammoniac.

**Propriétés.** — Poudre blanche, cristalline, douée d'une saveur faible et amère ; peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool et dans l'éther ; en partie sublimable ; c'est une base faible. Sa combinaison avec le chloride hydrique cristallise dans l'acide concentré. A 100° ce composé abandonne tout son acide. Les chlorures mercurique et platinique précipitent de sa dissolution des sels doubles cristallins. Elle renferme 31 p. 0/0 de nitrogène. Elle donne les mêmes produits de décomposition que la caféine.

### PIPÉRINE.

## BERBÉRINE ET BERBINE.

**Etat** naturel. — Dans le *Berberis vulgaris*, principalement dans la racine; on rencontre également la berbérine dans la racine de *Columbo*.

1. Berbérine, C<sup>42</sup>H<sup>1</sup><sup>8</sup>NO<sup>9</sup>. Prismes déliés, d'un jaune très-vif, d'une saveur très-amère, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. A 100<sup>o</sup> elle perd 19,4 p. 0/0 ou 12 at. d'eau de cristallisation et devient brun rouge. Fusible à + 120<sup>o</sup>. Ses sels sont jaunes et cristallisables. Ils sont précipités de leur dissolution par les acides.

2. Berbine. Principalement dans l'écorce des racines du Berberis vulgaris. Poudre incolore, qui devient jaune, puis brune, à la lumière. Elle a une saveur amère et se dissout à peine dans l'eau. Ses sels sont incolores et cristallisables.

### PIPÉRINE.

# C<sup>70</sup>H<sup>37</sup>N<sup>2</sup>O<sup>10</sup>.

Etat naturel. - Dans le poivre noir et dans le poivre blanc.

**Extraction.** — Le poivre blanc réduit en poudre est mis en disgestion dans l'alcool; on distille la dissolution et on mélange l'extrait ainsi obtenu avec une solution de potasse caustique, qui dissout une résine âcre et colorante, et laisse pour résidu la pipérine qui se dépose sous forme de poudre verdâtre. On la purifie par la dissolution et la cristallisation dans l'alcool.

**Propriétés.** — Prismes quadrilatères, incolores, inodores et insipides; fusibles à 100°, température à laquelle ils perdent 2 at. d'eau; non volatils. La pipérine est à peine soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Sa solution a une saveur âcre, analogue à celle du poivre ; elle est neutre. Elle se dissout dans l'acide sulfurique froid en le colorant en rouge foncé. C'est une base faible ; chauffée avec de l'hydrate potassique elle donne la *picoline*.

## FURFURINE.

Outre les alcaloïdes que nous venons de décrire, on a encore découvert et étudié assez bien ceux dont les noms suivent :

La Chélidonine et la Chélidine, on les extrait du suc laiteux du Chelidonium majus ou des racines de Sanguinaria canadensis. Glaucine et Picroglaucine dans le Glaucium luteum. Corydaline, dans les bulbes de plusieurs espèces de Corydalis. Pelosine, dans la racine du Cisampelos Pareira. Jamaicine, dans l'écorce du Geoffroya jamaicensis. Surinamine, dans l'écorce du Geoffroya surinamensis. Pereirine, dans l'écorce d'une espèce de Cerbera. La Bébirine et la Sépirine, dans l'écorce du Nectandra Rodici. La Delphinine, dans la semence du Delphinium Staphisagria. L'Harmaline et l'Harmine dans les semences du Peganum Harmala.

### FURFURINE.

Nous décrirons ici cette base, qu'on ne rencontre pas dans la nature, comme un premier et frappant exemple de la création possible, en dehors de l'organisme vivant, d'une base artificielle résultant de la combinaison d'un corps neutre non nitrogéné avec l'ammoniaque.

Furfurol, C'<sup>o</sup>H'O<sup>4</sup>. On le prépare, sans connaître bien exactement la réaction qui se produit, en distillant ensemble :

1 p. de son de froment,

4 p. d'acide sulfurique,

1 p. d'eau.

Il passe avec l'eau dans laquelle il se trouve en partie dissous. Huile incolore, d'une odeur *sui generis*; p. s. 1,165; il entre en ébullition à 163°; il est soluble dans 12 p. d'eau et devient bientôt, à la lumière, jaune puis brun.

Furfuramide, C<sup>3</sup>•H<sup>1</sup>2N<sup>2</sup>O<sup>4</sup>. Elle résulte instantanément de l'action de l'ammoniaque sur le furfurol; on l'obtient aussi en saturant par le même corps l'eau qui a passé à la distillation avec le furfurol. Cristaux

### FURFURINE.

incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Ils brunissent à la lumière. Distillée avec les acides étendus, elle se transforme en furfurol.

Furfurine,  $C^{5^{\circ}}H^{1^{2}}N^{2}O^{6}$ , par conséquent isomère de la furfuramide. On l'obtient en faisant bouillir une lessive de potasse avec la furfuramide qui se dissout alors sans abandonner d'ammoniaque; la nouvelle base cristallise par le refroidissement. Une partie de la furfurine cependant reste sous forme d'une masse résineuse insoluble. La furfurine constitue de petits prismes incolores, inodores, insipides, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à + 100°, possède une réaction alcaline, et forme avec les acides des sels neutres cristallisables.

Digitized by Google

Cette classe embrasse le plus grand nombre des matières végétales naturelles, matières qui, à la vérité, ont une composition très-différente. Elle comprend toutes celles qui ne possèdent ni les caractères acides, ni les caractères basiques des deux classes de corps précédentes. La plupart de ces substances sont néanmoins capables d'entrer en combinaison et presque toutes peuvent être considérées comme des acides faibles. Beaucoup d'entre elles, notamment celles qui sont tout à fait neutres, sont des composés copulés. Une classification purement scientitifique de ces corps est restée jusqu'ici impossible. On les partage ordinairement de la manière suivante :

1° Corps qui constituent la généralité des principes du règne végétal.

2° Corps qui ne proviennent que de certains genres ou de certaines espèces de plantes.

Parmi les corps de la première classe, on distingue plusieurs groupes analogues par leurs propriétés et par leur composition et qui se comportent comme des espèces appartenant à un même genre. A cette première classe appartiennent, avant tout, les substances organisatrices par excellence, dont voici la liste : Cellulose, fécule, pectine, corps gras, matières protéiques, chlorophylle; puis gomme, mucilage, sucre, huiles volatiles et résines.

Parmi les corps nombreux de la deuxième classe, nous ne décrirons que les plus remarquables et les mieux étudiés.

# 1. Cellulose,

C12H10010.

La cellulose est le corps le plus répandu dans le règne végétal ; elle ne manque dans aucun organe des plantes. Tous les tissus végétaux sont des agrégats de cellules, c'est-à-dire, de petites ampoules microscopiques fermées de toutes parts et tantôt sphériques, tantôt allongées suivan l'un de leurs diamètres. La paroi de ces cellules est formée par la cel-

### CELLULOSE.

lulose. La cellulose constitue une membrane ordinairement ténue, la plupart du temps molle, et qui a la forme d'un sac. Cette cavité contient un liquide qui peut renfermer en dissolution des substances très-différentes ; ses parois sécrètent des corps solides. Tantôt ces derniers nagent dans le liquide, comme les grains de fécule, de chlorophylle ou ceux des substances protéiques insolubles ; tantôt ils adhèrent aux parois de la cellule. Si ces corps sont appliqués régulièrement sur les parois, et de telle manière qu'ils remplissent la cavité de l'ampoule, le corps solide qu'ils constituent reçoit le nom de *ligneux* ou *bois*. Les cellules qui ne se touchent pas, sont réunies entre elles par des substances particulières, ou bien, laissent entre elles des intervalles vides qui se remplissent le plus souvent de corps solides particuliers , par exemple , d'huiles volatiles ou de résines.

La substance des membranes cellulaires est, relativement à sa nature chimique, identique dans toutes les plantes et dans toutes les parties des plantes. Dans les cas où leurs propriétés chimiques présentent des variations, il faut les attribuer, soit à d'autres corps si fortement incrustés dans leurs parois qu'on ne peut que difficilement, ou même pas du tout, les en séparer; soit à des états d'agrégation différents. Considérée à ce dernier point de vue, la cellulose présente des variations trèsgrandes, comme le montre la différence si considérable qui existe entre la structure des jeunes organes, de la moelle des végétaux, de la chair molle et pulpeuse des fruits ou des racines, et celle des fibres résistantes du coton, du lin ou du chanvre qu'on emploie pour faire des tissus. Ces différences tiennent surtout à la substance ligneuse qui s'est déposée sur les parois des cellules (substances incrustantes, xylogène, lignine); ces matières constituent la masse principale des bois et des parties ligneuses des noyaux, qui ne semblent cependant pas être autre chose que de la cellulose dans un état de densité très-grand, et profondément pénétrée par d'autres corps qui ont été sécrétés avec elle.

On obtient la cellulose pure en épuisant les parties molles des plantes préalablement écrasées et bien divisées à l'aide de solutions étendues de potasse caustique, de chloride hydrique, puis d'eau, d'alcool et d'éther. On peut aussi l'extraire du papier le plus fin qui, par luimême, est de la cellulose déjà passablement pure, et dont l'organisation a tout à fait disparu par la préparation.

Digitized by Google

## 334

ij

### CELLULOSE.

La cellulose pure est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus. Dans un certain état d'agrégation, qu'on peut produire en mettant la cellulose en contact, pendant quelques instants, avec de l'acide sulfurique concentré, de l'acide nitrique ou une lessive de potasse, la cellulose est colorée en bleu par l'iode, comme si elle avait été transformée en fécule.

Chauffée avec un peu d'eau à l'abri du contact de l'air jusqu'à 200°, la cellulose produit, sans qu'il se sépare de charbon, de l'hydrogène, de l'alcool méthylique, de l'oxalate, de l'acétate, du propionate et du carbonate potassiques.

De la cellulose, du bois réduit en petits morceaux, de la paille, de la toile, du papier, du coton ou d'autres corps semblables, triturés avec de l'acide sulfurique concentré, ajouté peu à peu de manière à ce que le mélange ne s'échauffe pas et ne noircisse pas, se transforment en une masse homogène analogue à de l'empois et soluble dans l'eau. La dissolution aqueuse de cette matière renferme de la dextrine et un composé copulé d'acide sulfurique et d'un corps organique, qui forme avec la baryte et l'oxyde plombique des sels solubles. Chauffée, la même dissolution se décompose en acide sulfurique et en dextrine qui se transforme en sucre de raisin, si l'on fait bouillir le liquide acide pendant plusieurs heures.

Pyroxyline,  $C^{12}H^{2}O^{7}N^{3}$ . Si l'on plonge dans un mélange formé de 1 v. d'acide sulfurique concentré et de 2 v. d'acide nitrique fumant, du coton préalablement purifié dans de la soude étendue, lavé et desséché, et, qu'après l'y avoir laissé pendant cinq minutes, on le lave à grande eau et qu'on le fasse sécher, on a un corps qui, sans avoir changé d'aspect, s'est transformé en coton-poudre (Pyroxyle); c'est un corps organique neutre, copulé avec de l'acide nitrique. Mis en contact avec un corps enflammé, il brûle instantanément en produisant les mêmes effets que la poudre à canon et d'une manière plus violente encore. Le coton-poudre est insoluble dans l'alcool, dans le chloride hydrique et dans les acides acétique et nitrique. Il semble, de plus, suivant le mode de préparation employée, renfermer des quantités variables d'acide nitrique, et, par cela même, acquérir des propriétés un peu différentes. Préparé de la manière suivante, il possède la propriété de se dissoudre

Digitized by Google

### CELLULOSE.

dans l'éther additionné d'un peu d'alcool. On introduit 1 p. de coton dans une solution, encore chaude, de 20 p. de salpêtre desséché et réduit en poudre fine, dans 31 p. d'acide sulfurique concentré; on le laisse séjourner dans ce mélange pendant vingt-quatre heures, puis on le lave à grande eau et on le dessèche complétement. La dissolution de ce coton-poudre dans l'éther additionnée d'une petite quantité d'alcool (*Collodion*) abandonne le composé par l'évaporation de l'éther, sous forme d'une membrane imperméable, transparente et flexible. — Le bois, le lin, l'étoupe et le papier subissent une transformation analogue, lorsqu'on les plonge dans le mélange acide ci-dessus indiqué.

Les matières ulmiques sont le produit de la putréfaction et de la décomposition de tout organisme végétal, et proviennent principalement, à ce qu'il paraît, du tissu cellulaire des plantes. Elles forment, en partie combinées à l'ammoniaque et à d'autres bases, l'élément essentiel de la terre arable, produit de la désagrégation des roches ; elles constituent aussi la plus grande partie de la tourbe, du bois pourri et du charbon de terre. On les produit en calcinant à l'abri du contact de l'air avec de l'hydrate potassique, du bois, de la toile ou du papier.

Les matières ulmiques se présentent sous l'aspect de corps bruns ou bruns noirâtres, amorphes et insolubles dans l'eau. Tantôt ils sont neutres et insolubles dans les alcalis, tantôt ce sont des acides faibles se dissolvant dans les alcalis qu'ils colorent en brun foncé; les acides les précipitent de cette dissolution sous forme de masses brunes gélatineuses. Il y a plusieurs espèces de matières ulmiques qui se ressemblent en ce qu'elles renferment toutes 40 at. de carbone par équivalent.

Ces matières, ou d'autres très-analogues à celles-là, peuvent être préparées à l'aide d'autres corps organisés et dans d'autres circonstances. On trouve des corps bruns semblables aux matières ulmiques dans la suie, le goudron et dans ce qu'on nomme les extraits végétaux. Si l'on fait bouillir pendant longtemps, au contact de l'air, du sucre, de la gomme ou de la fécule avec les acides sulfurique ou nitrique étendus, ces corps se transforment en matières ulmiques. Il en est de même de la quinone ou de l'acide tannique dissous dans les alcalis et abandonnés à l'air libre.

336

Digitized by Google

# II. Fécule.

(AMIDON.)

# C'2H'O'0.

Etat naturel. — Extraordinairement répandue ; en grande quantité dans les graines des céréales, les fruits à silique, les châtaignes, les pommes de terre, les tiges de beaucoup de palmiers, etc. ; de plus, dans la plupart des racines, dans beaucoup d'écorces et même dans certains fruits, dans les pommes, par exemple. Toujours à l'état de grains microscopiques déposés dans les cellules des végétaux.

**Extraction.** — Industriellement, on l'extrait de la farine ou des pommes de terre par des lavages. On râpe ces dernières et l'on entraîne les granules de fécule hors des cellules par des lavages à l'eau sur des tamis. La fécule se sépare de l'eau laiteuse qui filtre à travers les tamis, sous forme d'un dépôt blanc, solide, qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, et qu'on fait enfin sécher à l'air.

A la même espèce de fécule appartient le Sagou, que l'on extrait de la moelle du palmier Sagou, la Cassave et le Tapioka, des racines vénéneuses et contenant de l'acide prussique du Janipha Manihot, et l'Arowroot de la racine du Marantha arundinacea.

**Propriétés.** — Poudre complétement blanche, brillant aux rayons du soleil, consistant en petites sphères chatoyantes, transparentes et reconnaissables au microscope, de grandeurs inégales, suivant les diverses plantes dont elles proviennent ; tantôt sphériques, tantôt ovoïdes et formées par des couches concentriques superposées, enveloppées d'une membrane plus ou moins épaisse, qui est peut-être de la cellulose. Insipide, inodore et insoluble dans l'eau froide. Insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qui ne s'emparent que de la petite quantité de cire et de graisse qu'elle contient.

Si l'on chauffe la fécule jusqu'à  $60^{\circ}$ , au contact de l'eau, les enveloppes des granules crèvent et elle se prend en une masse gélatineuse et transparente (*Empois*), qui se dissout réellement dans une plus grande quantité d'eau bouillante, sans que sa solution devienne lim-

pide, mais qui se solidifie de nouveau par le refroidissement, en reproduisant de l'empois. Desséché, cet empois donne une masse dure, incolore et transparente.

**Combinaisons.** — La fécule s'unit à l'*iode*, aussi bien à l'état pulvérulent qu'à celui d'empois, en formant un corps d'un bleu très-foncé qui, chauffé avec de l'eau, se décolore, pour reprendre sa couleur bleue par le refroidissement. Avec le brome, la fécule devient orange.

La fécule s'unit aux bases. Les amylates blancs et insolubles de chaux et de baryte s'obtiennent par la précipitation de l'eau de chaux et de celle de baryte, au moyen d'une solution chaude d'amidon. L'amylate plombique a pour formule  $\dot{P}b^2 + C^{12}H^{10}O^{10}$ , et se prépare par le mélange d'une solution de fécule et d'acétate plombique basique.

Transformations. -- Chauffée jusqu'à environ 200°, la fécule se transforme en une substance gommeuse, soluble dans l'eau, et dont on fait une prodigieuse consommation dans les manufactures de toiles peintes, pour épaissir les couleurs. Chauffé avec une solution de diastase ou avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique maintenue assez longtemps à la température de l'ébullition, l'empois subit la même transformation. Le corps gommeux, qui se forme alors, a reçu le nom de dextrine; il est isomère de la fécule (1). La dextrine forme avec l'eau une solution visqueuse, que l'iode ne colore pas en bleu et qui est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on la chauffe avec l'acide nitrique, elle ne donne pas d'acide mucique; mais, comme la fécule, elle produit les acides oxalique et saccharique. Lorsqu'on fait réagir davantage la diastase ou les acides sur la fécule, elle se transforme en sucre de raisin (V. plus loin ce dernier corps). Vraisemblablement, la dextrine existe fréquemment dans les plantes, et on l'a jusqu'ici confondue avec la gomme.

La fécule se dissout dans l'acide nitrique très-concentré, sans le décomposer. Si l'on mélange la dissolution toute récente avec de l'eau, la

<sup>(1)</sup> Pour certains usages industriels, on prépare de la manière suivante une dextrine impure connue sous le nom de *Leiocome*; on arrose la fécule avec de l'eau contenant 2 p. 010 d'acide nitrique, on la sèche à l'air, puis on la chauffe jusqu'à 110°.

### FÉCULE.

totalité de la fécule transformée se précipite, sous forme d'un corps blanc pulvérulent. Ce corps, analogue au pyroxyle (p. 335), est une combinaison neutre de fécule et d'acide nitrique, qui, lavée et desséchée, s'enflamme déjà à 180°. Si l'on ne mélange de l'eau à la solution de fécule dans l'acide nitrique qu'après un certain temps, il ne se dépose rien et l'on obtient, par évaporation, de l'acide oxalique.

L'inuline est un corps qui ressemble beaucoup à la fécule, de laquelle il est isomère. Elle existe surtout dans les racines de l'Inula Helenium, des Dahlias, de l'Helianthus tuberosus et du Leontodon taraxacum.

On l'extrait comme la fécule ordinaire, ou par l'ébullition des racines dans l'eau et l'évaporation de l'extrait; elle se dépose à l'état pulvérulent par le refroidissement.

Poudre blanche, très-fine, insipide, inodore et fusible un peu audessus de 100°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude, qu'elle rend visqueuse; elle ne forme pas d'empois et se dépose à l'état pulvérulent, par le refroidissement. — Elle ne se colore pas en bleu par l'iode, mais en jaune. Par une ébullition prolongée, elle perd la propriété de se déposer en poudre par le refroidissement, et se transforme entièrement, à la fin, en un sirop de sucre. L'inuline se trouve combinée avec ce sucre et par cela même un peu modifiée dans ses propriétés, dans plusieurs des plantes citées plus haut.

La lichénine, qui est également isomère de la fécule, se trouve dans presque tous les lichens et surtout dans la mousse d'Islande. Pour extraire la lichénine, on découpe la mousse en petits fragments, puis, pour en séparer les substances étrangères, on la lave successivement avec de l'éther, de l'alcool, une solution très-étendue de carbonate sodique, de l'eau acidulée de chloride hydrique et enfin de l'eau pure. On dissout ensuite la fécule en faisant bouillir la mousse avec de l'eau. La solution filtrée se prend par le refroidissement en une masse gélatineuse, qui abandonne par la dessiccation la fécule, sous forme de masse incolore et gommeuse; celle-ci se gonfie de nouveau et se gélatinise au contact de l'eau. Elle est insipide et inodore; elle brunit au contact de l'iode.

## III. Gomme.

# C<sup>12</sup>H<sup>10</sup>O<sup>10</sup> + aq.

**Btat naturel.** — Très-répandue ; elle s'écoule spontanément de certains arbres en solution très-concentrée, et se durcit en une masse transparente, sous forme de gouttes ; il en est ainsi surtout de la gomme arabique et de la gomme-Sénégal, qui découlent de différentes espèces d'acacias, et de la gomme des cerisiers et des pruniers.

**Propriétés.** — Masse vitreuse, transparente et incolore, d'une cassure brillante et conchoïde, complétement amorphe, inodore et insipide. Elle perd déjà son atome d'eau à 130° et devient alors isomère de la fécule. Celle qui s'écoule spontanément des arbres constitue des gouttes solides, ordinairement brunies ou jaunies et surtout modifiées dans leurs propriétés, par des matières étrangères provenant du suc des arbres, par la chaux, par exemple.

Elle est très-soluble dans l'eau, qu'elle rend visqueuse, épaisse et insipide. Elle est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de sa solution aqueuse sous forme de masse blanche et tenace.

La gomme s'unit aux bases, le composé qu'elle forme avec le plomb est une masse blanche, insoluble dans l'eau, que l'on obtient par la précipitation d'une solution gommeuse, au moyen de l'acétate plombique basique.

Chauffée au-dessus de 130°, ou traitée par les acides concentrés, la gomme se détruit. L'ébullition avec l'acide sulfurique étendu ne la transforme pas en sucre de raisin.

Acide mucique,  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{\circ}\mathbf{H}^{4}\mathbf{O}^{7}$ . On l'obtient en faisant agir l'acide nitrique sur la gomme. Poudre blanche, cristalline, d'une saveur faiblement acide; soluble dans 60 p. d'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau froide. Il donne, lorsqu'on le distille, un acide cristallisable volatil, acide pyromucique, qui a pour formule :  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{10}\mathbf{H}^{5}\mathbf{O}^{5}$ .

Digitized by Google

# IV. Mucus végétal.

$$C^{12}H^{10}O^{10} + aq?$$

**Etat naturel.** — Très-répandu; non dissous mais adhérent à l'état solide aux parois des cellules, ou bien répandu sous forme de gelée dans différentes parties des végétaux.

**Propriétés.** — Masse visqueuse, transparente, incolore ou jaunâtre, inodore et insipide. Il se gonfle dans l'eau et forme alors un mucilage extraordinairement volumineux, mais il ne se dissout pas réellement. Mis en digestion dans l'acide sulfurique étendu ou dans le chloride hydrique, il se dissout complétement. La dissolution renferme des sels de chaux, du sucre et un corps gommeux que l'alcool précipite et qui a pour composition  $C^{24}H^{19}O^{19}$ . Traité par l'acide nitrique, le mucus végétal donne beaucoup d'acide mucique.

Les matières végétales suivantes, contiennent du mucus végétal en quantité notable :

1. La gomme adraganthe, qui s'écoule spontanément des diverses espèces d'Astragalus contient en outre un peu de gomme et de fécule.

2. La bassorine et la gomme des pruniers et des cerisiers; cette dernière contient à peu près 1/5 de gomme et 4/5 de mucus végétal.

3. Le salep, racines de certains Orchis, se compose de mucus végétal et d'un peu de gomme et de fécule.

4. Le caragheen est une algue qui se compose presque exclusivement de mucus.

Les graines de lin, les semences du Psyllium, celles du coignassier, les racines de l'Althea officinalis et celles du Symphitum officinalis contiennent beaucoup de mucus végétal, aussi se gonflent-elles au contact de l'eau en formant un mucilage épais.

## V. Sucre.

On ne connaît bien que deux espèces de sucre qui sont très-distinctes ; le sucre de canne et celui de raisin. Ils sont caractérisés par leur saveur

### SUCRE DE CANNE.

douce, par l'analogie de leur composition chimique et par la faculté de fermenter, c'est-à-dire, par la propriété dont ils jouissent de se décomposer en alcool et en acide carbonique au contact d'un ferment.

1. SUCRE DE CANNE.

C'<sup>2</sup>H'<sup>0</sup>O'<sup>0</sup> + H.

**Etat naturel.** — Surtout dans le suc des cannes à sucre, dans ceux des betteraves, des érables à sucre et dans plusieurs palmiers.

**Extraction.** — Le suc exprimé des cannes ou des betteraves, ou celui qui s'écoule de l'érable à sucre, est aussitôt soumis à l'ébullition avec un peu d'hydrate calcique, qui occasionne la précipitation de quelques substances étrangères; puis clarifié et amené, par évaporation, à consistance sirupeuse. On le remue pendant qu'il refroidit, il se so-lidifie alors et se présente sous forme de masse granuleuse jaune brunâtre, appelée sucre brut ou cassonade, dont on sépare la partie incristallisable, qui est un sirop brun noirâtre (*Mélasse*).

On raffine le sucre brut, dans le but de lui enlever le sucre incristallisable et les matières étrangères qui le rendent encore impur. Pour cela, on le dissout dans une petite quantité d'eau ; on fait bouillir cette solution avec du charbon animal (Noir d'os), on la clarifie avec du sang de bœuf (dont l'albumine se coagule); on la filtre, puis on évapore de nouveau le liquide limpide avec précaution et mieux dans le vide, jusqu'à son point de cristallisation; on le verse enfin dans des vases d'argile en forme de cônes. On le remue pendant, qu'il refroidit, ce qui l'empêche de se prendre en cristaux réguliers et l'oblige à se solidifier en une masse cristalline, granuleuse, comme celle qui constitue le sucre en pains. Le sirop incristallisable, qui reste encore dans le sucre, est déplacé à l'aide d'une couche d'argile déposée à la base du pain, qui lui cède l'eau dont elle est imprégnée et qui coule lentement au travers du pain de sucre, auquel elle enlève le sirop, qu'elle chasse devant elle et qui s'écoule par une ouverture placée à la pointe de la forme (terrage du sucre). On dessèche alors les pains dans une étuve à air chaud.

Propriétés. - A l'état de sucre en pains, il est formé par une



agrégation de petits cristaux granulés complétement incolores; à l'état de sucre candi, il constitue de grands cristaux réguliers. Il est soluble dans moitié de son poids d'eau; il est d'autant moins soluble dans l'alcool que celui-ci renferme moins d'eau. Il fond à 160°.

Le sucre s'unit aux bases salifiables. Une solution de sucre dissout une grande quantité d'hydrates calcique et barytique, et perd alors toute sa douceur. Il dissout l'oxyde plombique et forme avec lui un saccharate soluble, à réaction alcaline. En faisant digérer un excès d'oxyde plombique dans une solution de sucre, on obtient un saccharate plom bique blanc, insoluble et qui a pour formule :  $Pb^2 + C^{12}H^{10}O^{10}$ .

L'atome d'eau basique que renferme le sucre cristallisé ne peut lui être enlevé que par sa combinaison avec d'autres bases; mais non par la fusion.

Le sucre anhydre a donc la même composition centésimale que la fécule; le sucre cristallisé a celle de la gomme.

**Décomposition.** — Chauffé jusqu'à son point de fusion, le sucre, sans abandonner son eau, devient amorphe et ne reprend la propriété de cristalliser qu'après un temps assez long. Il subit la même transformation, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps sa dissolution. Chauffé jusqu'à 165°, le sucre cristallisé perd 2 atomes d'eau et se transforme en un sucre incristallisable déliquescent, le *caramel*, qui a pour formule :  $C^{12}H^{\circ}O^{\circ}$ , et qui est la partie constituante du sirop simple des pharmaciens. Le sucre subit la même décomposition, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps sa dissolution concentrée avec des acides étendus.

Oxyde propionique, C<sup> $\circ$ </sup>H<sup> $\circ$ </sup>O. Distillé avec un grand excès de chaux caustique, le sucre se décompose en eau, en acide carbonique, en acétone et en oxyde propionique (*Métacétone*). Ce dernier est un liquide incolore, volatil, d'une odeur agréable et nageant à la surface de l'eau.

Acide propionique,  $\dot{H} + C^{\circ}H^{\circ}O'$ . Fondu avec précaution, avec un excès d'hydrate potassique, le sucre donne naissance, en dégageant de l'hydrogène, à des carbonate, oxalate, formiate, acétate et propionate potassiques. L'acide propionique est un liquide acide, volatil, très-analogue à l'acide acétique; il bout à 140° et cristallise par le refroidisse-

ment. On l'obtient directement en distillant l'oxyde propionique avec une solution de chromate potassique et de l'acide sulfurique. Il se produit encore lorsqu'on fait bouillir une solution de potasse avec de l'éther cyanique  $(C^{4}H^{5}.C^{2}N)$ , qui dans cette réaction s'empare des éléments de l'eau et se transforme en acide propionique et en ammoniaque (1).

'bi

Le sucre de raisin, la fécule, la gomme et la cellulose donnent les mêmes produits que le sucre de cannes.

Le sucre cristallisable, traité par l'acide sulfurique, s'échauffe et se transforme en une masse noire. Porté à l'ébullition dans l'acide sulfurique ou dans le chloride hydrique étendu, il est d'abord transformé en sucre de raisin et ensuite en un précipité brun pulvérulent d'acide humique. Traité par les alcalis, il passe à l'état de sucre de raisin qui ne tarde pas à se transformer lui-même en d'autres produits.

Chauffé avec de l'acide nitrique, ce sucre est détruit et transformé en acide oxalique et en *acide saccharique*,  $\mathbf{\dot{H}} + \mathbf{C}^{6}\mathbf{H}^{4}\mathbf{O}^{7}$ . Ce dernier est isomère de l'acide mucique dont il diffère cependant essentiellement; il forme avec la potasse un sel acide très-peu soluble, analogue à la pierre à vin.

Les transformations les plus remarquables du sucre sont celles qui s'effectuent sous l'influence des ferments. Par l'action de la levure de bière, le sucre est d'abord transformé en sucre de raisin, qui se décompose immédiatement en acide carbonique et en alcool (V. Alcool et ses dérivés).

2. SUCRE DE RAISIN.

 $C^{12}H^{12}O^{12} + 2$  aq.

**Etat naturel.** — Dans le suc des raisins, des prunes, des cerises, des figues et dans les autres fruits doux; dans le miel, dans le foie et dans l'urine des diabétiques.

(1) Voir plus loin ses autres modes de formation.



### SUCRE DE RAISIN.

**Préparation et extraction.** — On le prépare :

a) Au moyen du sucre de cannes qu'on traite par les acides.

b) En faisant bouillir de la fécule ou de la cellulose avec de l'acide sulfurique étendu; ou en les soumettant à l'action de la diastase.

c) A l'aide de l'amygdaline, de la salicine, de l'acide tannique (V. ces corps).

On l'extrait par l'une des méthodes suivantes :

1° On neutralise le jus des raisins mûrs par de la craie, on clarifie ce liquide avec des blancs d'œufs et on le concentre jusqu'à cristallisation.

2° On ajoute petit à petit 50 p. de fécule dans un mélange bouillant de 100 p. d'eau et 5 p. d'acide sulfurique; la fécule se dissout, se transforme d'abord en dextrine, puis en sucre, après une ébullition de plusieurs heures. On sature alors l'acide avec du carbonate calcique; on sépare par le filtre la solution de sucre du gypse formé, on la traite par le charbon animal et on l'évapore à consistance sirupeuse; elle se prend alors en petits cristaux de sucre (V. *Cellulose*).

3° On chauffe graduellement jusqu'à 70°, 8 p. de drèche (1) avec 400 p. d'eau auxquelles on ajoute, peu à peu, 100 p. de fécule, qui se dissout bientôt et qui, par l'action de la diastase de la drèche, se transforme d'abord en dextrine, puis, après une digestion de quelques heures à 70°, en sucre.

Cette transformation de la fécule en sucre est due à ce qu'elle s'assimile les éléments de l'eau, comme la composition de ce sucre le démontre.

**Propriétés.** — La dissolution aqueuse du sucre de raisin laisse déposer une masse incolore, granuleuse, cristalline et peu consistante. Il cristallise dans l'alcool en prismes déliés, réunis en une masse compacte et mamelonnée, très-difficilement en cristaux isolés et susceptibles de mesure. Sa saveur est bien moins douce que celle du sucre de canne; il se dissout plus lentement et en plus petite quantité dans l'eau que ce dernier. Il fond à 100°, en perdant 2 at. d'eau; à 140°, il se transforme en caramel (V. p. 343).

(1) Orge germée bien desséchée.

Le sucre de raisin ne noircit pas lorsqu'on le mélange à de l'acide sulfurique concentré ; il forme avec ce corps un sulfosaccharate, qui donne avec la baryte un sel soluble.

Il s'unit aux bases ; mais il s'altère alors très-rapidement, notamment au contact simultané de l'air et des alcalis en excès ; sa dissolution brunit, et il s'y forme des matières ulmiques.

Une solution de sucre, saturée de chaux ou de baryte et abandonnée pendant longtemps à elle-même, hors du contact de l'air, devient neutre; le sucre passe alors à l'état d'acide glucinique.  $H + C^{3}H^{3}O^{3}$ . Cet acide est amorphe, déliquescent; sa réaction et sa saveur sont acides.

Le chlorure sodique et le sucre de raisin dissous ensemble, s'unissent par l'évaporation spontanée, pour former un composé très-bien cristallisé, qui a pour formule, NaGl  $+ 2C^{12}H^{12}O^{12} + 3\dot{H}$ , et qui perd à 100° 6 p. 0/0 ou 3 at. d'eau. Il cristallise quelquefois dans l'urine concentrée des diabétiques. On l'obtient toujours en dissolvant du sel dans cette urine préalablement concentrée.

Si l'on mélange une dissolution de sucre de raisin avec de la pótasse caustique, et qu'on l'additionne ensuite de sulfate cuivrique étendu, l'oxyde cuivrique reste d'abord dissous avec une couleur bleu foncé et laisse déposer, peu après, de l'oxyde cuivreux rouge (1). Une solution de nitrate argentique, mélangée de sucre de raisin et additionnée d'une goutte d'ammoniaque, laisse déposer, lorsqu'on la chauffe, de l'argent réduit blanc et doué d'un aspect métallique et miroitant.

Voyez plus loin les transformations du sucre de raisin sous l'influence de la fermentation.

On admet encore une troisième espèce de sucre, le sucre de fruits dont l'existence dans les liquides ne peut être reconnue qu'à sa propriété de dévier à gauche le plan de polarisation, tandis que les solutions des sucres de canne et de raisin le dévient à droite. On ne peut pas l'obte-



<sup>(1)</sup> La gomme, traitée de la même manière, donne un précipité blanc, la dextrine et le sucre de canne une solution bleue qui ne laisse déposer l'oxyde cuivreux que par l'ébullition.

#### MANNITE.

nir à l'état solide et il se transforme avec la plus grande facilité en sucre de raisin. Il paraît que c'est ce sucre, et non pas son dérivé, le sucre de raisin, qui est l'élément sucré des raisins mûrs et des autres fruits doux; il doit constituer aussi la partie incristallisable du miel, qui est très-soluble dans l'alcool froid. Il doit également prendre tout d'abord naissance, lorsqu'on transforme le sucre de canne en sucre de raisin par l'action des acides ou par celle d'un ferment.

## VI. Mannite.

## C6H7O6.

**Etat naturel.** — Assez répandue ; par exemple, dans le céleri, dans les champignons, dans les varechs, dans l'aubier du *Pinus larix*, dans l'écorce de la *Canella alba*, mais tout particulièrement dans la manne, suc desséché du *Fraxinus Ornus*. On l'obtient aussi, dans certaines circonstances, par la fermentation du sucre.

Extraction. — On dissout dans l'alcool bouillant la manne, qui contient plus de moitié de son poids de mannite. La mannite cristallise, par le refroidissement, de la solution filtrée chaude ; on la purifie en l'exprimant et en la faisant cristalliser de nouveau.

**Propriétés.** — Elle cristallise dans l'alcool en prismes déliés; dans l'eau, en gros prismes transparents et incolores. Elle a une saveur douce très-prononcée; elle est facilement soluble dans l'eau. Fusible à 166°, elle se prend en une masse cristalline; elle est fixe et non fermentescible.

Mannite nitrique, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup> $\mathbb{N}^3$ : On l'obtient en dissolvant de la mannite dans l'acide nitrique concentré, ajoutant de l'acide sulfurique à la solution, puis de l'eau qui en précipite la mannite nitrique. Elle cristallise dans l'alcool en prismes déliés. Fusible sans décomposition ; elle fait explosion par le choc en produisant un grand bruit.

La Quercite, C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O<sup>5</sup>, qu'on trouve dans les glands du chêne, et la Sorbite, C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O<sup>6</sup>, dans le suc des sorbes des oiseaux, sont des corps cristallisables, d'une saveur douce et très-analogues à la mannite.

# VII. Pectine.

# $C^{8}H^{3}O^{7} + \dot{H}$ (ou $C^{6}H^{4}O^{5} + 8\dot{H}^{2}$ ).

**Etat naturel.** — Très-répandue; dans toutes les parties des plantes, mais surtout dans le jus des fruits charnus et des racines. Il paraît qu'elle se trouve dans les plantes, à l'état insoluble, mais qu'elle se dissout, lorsqu'on fait bouillir avec les acides étendus les tissus exprimé de ces végétaux; de même aussi que pendant la maturation des fruits, sous l'influence d'un principe fermentescible qui s'y trouve contenu. Elle existe donc en dissolution dans le jus des fruits mûrs, auquel elle donne la propriété de se prendre en gelée par le refroidissement, lorsqu'on le fait bouillir avec du sucre. On peut encore précipiter la pectine à l'état gélatineux, à l'aide de l'alcool; et par des dissolutions successives dans l'eau acidulée de chloride hydrique et des précipitations par l'alcool, l'obtenir exempte de sels inorganiques.

**Propriétés.** — Masse insipide, se gonflant dans l'eau et s'y dissolvant. Si on la dissout dans les alcalis, elle se transforme en *acide pectique*, que les acides présipitent sous forme de gélatine épaisse et insoluble et qui, desséchée, forme une substance ligneuse, incolore et insoluble dans l'eau. On peut extraire directement l'acide pectique des carottes, dont on exprime la pulpe, qu'on fait ensuite bouillir avec de l'eau additionnée d'une petite quantité de potasse; on filtre cette solution de pectate potassique et l'on sature la potasse par le chloride hydrique. L'acide pectique se sépare sous forme gélatineuse; il ne reste plus qu'à le laver. — Maintenu pendant longtemps à l'ébullition avec les acides ou les alcalis, la **mannité** se transforme en un acide soluble dans l'eau et doué d'une saveur acide.

VIII. Matières protéiques (1).

On comprend dans cette classe, certains principes naturels nitrogénés et amorphes qu'on trouve dans toutes les plantes, et qui ont entre eux

Digitized by Google

(1) De Πρωτεύω, j'occupe la première place.

pertine

### PECTINE.

beaucoup d'analogie. Les matières protéiques constituent les éléments essentiels de la nourriture des animaux et sont l'origine des principes nitrogénés de leurs corps et des éléments du sang, savoir : de l'*albumine*, de la *fibrine*, de la *caséine*, est avec lesquelles elles ont tant d'analogie qu'on peut considérer tous ces corps comme identiques. Les différences qu'ils présentent dans leurs propriétés et dans leur composition sont si minimes, qu'elles n'ont peut-être d'autre cause qu'une forme et un état moléculaire différents. Les matières protéiques renferment de 15 à 16 p. 0/0 de nitrogène. Toutes contiennent de 1 à 1  $\frac{1}{2}$  p. 0/0 de soufre à l'état de combinaison organique, et lorsqu'on les calcine elles laissent un petit résidu de phosphate calcique. Leur véritable constitution est encore complétement inconnue.

Toutes les matières protéiques possèdent deux états différents; elles sont solubles, c'est l'état sous lequel elles se présentent ordinairement dans la nature; insolubles ou coagulées, modification que leur fait subir l'action de la chaleur ou des acides. Desséchées elles constituent des masses amorphes, blanches ou gris jaunâtre, insipides, très-solubles dans les alcalis caustiques dans lesquels elles se décomposent, en donnant naissance à des sulfures alcalins. A une température plus élevée, elles sont détruites et donnent, à la distillation, les mêmes produits que les matières animales nitrogénées, et notamment du carbonate ammonique. Exposées à l'humidité, surtout lorsqu'elles sont impures, les matières protéiques ne tardent pas à répandre l'odeur repoussante de la putréfaction. Le chloride hydrique concentré les dissout en les décomposant et en les colorant en bleu violet (V. plus loin *Matières animales*).

Dans le suc de toutes les plantes et dans les semences oléagineuses, on trouve de l'albumine qui est complétement identique à celle des animaux (Blanc d'œuf). C'est à ce corps que les sucs des plantes doivent la propriété de se troubler et de se coaguler lorsqu'on les chauffe, parce que l'albumine, qu'ils tenaient en dissolution, se sépare à l'état insoluble en se coagulant. On extrait facilement ainsi l'albumine, par exemple, du jus exprimé des légumes verts, des carottes et des raves. Elle se sépare, la plup part du temps, sous forme d'une masse coagulée, // colorée ordinairement en vert; cette coloration est due à d'autres matières qui se précipitent en même temps qu'elle, et qui peuvent lui être enlevées par l'alcool et par l'éther. On l'extrait facilement des pommes

## PECTINE.

de terre, que l'on coupe en tranches et qu'on fait macérer dans de l'eau renfermant 2 p. 0/0 environ d'acide sulfurique; on répète l'opération avec de nouvelles pommes de terre, mais en employant la même eau. Aprés avoir neutralisé ce liquide avec un alcali, on le fait bouillir, et l'albumine se précipite en épais flocons blancs.

Dans toutes les espèces de froment on trouve une substance protéique, analogue à la fibrine (fibrine musculaire) des animaux. On l'extrait de la farine, surtout de celle de froment, en la mélangeant avec assez d'eau pour en faire une pâte très-épaisse, qu'on place dans un linge et qu'on pétrit longtemps sous un filet d'eau, afin d'en séparer toute la fécule et l'albumine. Il reste alors dans le linge une masse tenace, gris jaunâtre, susceptible de s'étirer en forme de peau (*Gluten*). On en extrait par l'alcool bouillant une subtance nitrogénée, qui est poissante et brune lorsqu'elle a été desséchée (*Colle végétale*), et par l'éther, une huile grasse.

Dans les fruits à siliques et dans les semences oléagineuses, on trouve une matière protéique, la légumine qui a beaucoup d'analogie avec la caséine des animaux (V. Caséine). Pour la préparer, on ramollit des haricots, des pois ou des lentilles dans de l'eau chaude, puis on les réduit en bouillie en les broyant; on étend d'eau cette bouillie qu'on tamise . pour séparer les pellicules. Dans le liquide qui passe, on trouve de la caséine dissoute et de la fécule en suspension; cette dernière ne tarde pas à se déposer. En versant dans la solution quelque peu d'acide acétique, on en sépare la caséine, qui se précipite à l'état de masse gélatineuse. On la lave ensuite avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther pour la purifier. La dissolution brute ne tarde pas à se coaguler d'elle-même, par l'action de l'acide lactique qui s'y forme. Elle ne se coagule pas par l'ébullition, mais, comme le lait, elle se recouvre par l'évaporation d'une pellicule qui se renouvelle constamment. La dissolution de la caséine paraît être due à la présence d'un alcali. Les semences oléagineuses, par exemple, celles d'amandes douces, pelées et écrasées, sont débarrassées par expression, de la plus grande partie de leur huile et bouillies alors dans l'eau pendant quelques instants; la caséine et, de plus, la gomme et le sucre sont alors dissouts, et l'on précipite la première par l'acide acétique. Dans le résidu reste l'albumine coagulée. On peut aussi traiter les amandes douces préalablement exprimées, par



CORPS GRAS.

l'éther pour leur enlever le reste de l'huile, puis par l'eau qui dissout l'albumine et la caséine. En faisant bouillir la solution, l'albumine s'en sépare coagulée et la caséine peut être, avant ou après, précipitée par l'acide acétique. Il existe encore dans les amandes une matière protéique qui semble différer de ces dernières et qui est caractérisée par son mode d'action tout particulier sur l'amygdaline et sur la salicine (Voyez Amygdaline et Salicine).

Dans l'orge germée on trouve la *diastase*, matière encore peu connue et qui n'a pas encore été isolée à l'état de pureté. On l'obtient en faisant germer de l'orge; elle est remarquable par sa propriété de transformer une très-grande quantité de fécule en sucre de raisin, lorsqu'elle est dissoute dans l'eau et chauffée avec elle à 70°. 1 p. de diastase saccharifie ordinairement 1000 p. de fécule. Au-dessus de 70° son action cesse. Elle est contenue dans une solution faite avec de l'eau tiède et de la drèche (*Orge germée et desséchée*), d'où on la précipite par l'alcool, en même temps que la gomme et l'albumine.

# IX. Corps gras.

**Etat naturel.** — Extrêmement répandus dans le règne animal, comme dans le règne végétal; dans celui-ci on les trouve principalement dans les graines, par ex., dans les semences de colza, de lin, de pavot, dans les noix et les amandes, plus rarement dans les fruits charnus (olives, fruits de divers palmiers).

**Extraction.** — Pour la plupart des huiles végétales elle se fait en grand, avec ou sans l'aide de la chaleur, par l'expression des semences préalablement réduites en farine.

**Propriétés.** — Les corps gras sont en partie solides (cire, suif, axonge) en partie liquides (huiles grasses) et beaucoup d'entre eux se rencontrent à la fois dans le règne végétal et dans le règne animal. Ainsi le beurre de cacao et la graisse de bœuf d'une part, l'huile d'olives et la graisse humaine d'autre part, renferment les mêmes corps gras. A l'état de pureté, ils sont tous incolores, inodores et insipides; ordinairement ils sont plus ou moins sapides, odorants et colorés en jaunes par des matières étrangères; ils nagent sur l'eau, dans laquelle ils sont insolu-

### CORPS GRAS.

bles. Un petit nombre d'entre eux seulement sont solubles dans l'alcool. Plusieurs huiles se dessèchent au contact de l'air en absorbant de l'oxygène, d'autres ne se dessèchent jamais, mais acquièrent de la consistance et se rancissent sous l'influence d'un acide qui s'y produit. Les corps gras ne sont pas volatiles; à 300° environ, ils entrent en ébullition, par suite de leur décomposition en de nouveaux produits volatils. Ils ne renferment pas de nitrogène.

Principes immédiats des corps gras. — Chaque graisse naturelle est un mélange d'un certain nombre de corps gras particuliers. Quelques-uns constituent les principes immédiats des graisses naturelles végétales et animales; d'autres ne se rencontrent que dans certains corps gras seulement.

Les corps gras simples les plus répandus ont reçu les noms de : stéarine, margarine, oléine et élaïne. Les deux premiers sont solides, les deux autres sont liquides. Ils s'unissent entre eux en diverses proportions, pour former des composés plus ou moins fusibles ; la quantité relative de ces principes dans une graisse détermine son point de fusion ainsi que sa consistance. On opère la séparation directe de ces principes en traitant les mélanges de corps gras par l'alcool ou l'éther et en les exprimant à différentes températures ; cette séparation, dans la plupart des cas, est très-difficile.

Les corps gras les moins répandus sont contenus dans certaines graisses seulement, entre autres dans l'huile de palme, le beurre de cacao, le beurre de muscade, l'huile de ricin, l'huile de crotone, la cire, le beurre ordinaire, le blanc de baleine, etc. Le nombre des corps gras est très-considérable.

**Composition.** — Les corps gras qui constituent les éléments des graisses naturelles, tels que la stéarine, l'oléine, etc., ne sont pas des corps organiques simples, mais des composés copulés neutres. Ils résultent tous de la copulation d'un acide, que l'on nomme acide gras, avec un corps qui ne peut pas être isolé, mais qui, au moment de sa séparation d'avec l'acide auquel il est uni, s'empare des éléments de l'eau et se transforme alors en un autre corps.

La copule de la plupart des graisses est l'oxyde acrylique =  $C^{6}H^{1}O^{2}$ , qui, lorsqu'il se sépare de l'acide se transforme en glycérine =  $C^{6}H^{7}O^{5}$ , et qu'on ne peut obtenir que sous cette forme.

Peu d'autres corps gras, tels que la cire, le blanc de baleine, renferment d'autres copules.

On peut obtenir artificiellement tous les corps gras simples copulés, la stéarine, la margarine, etc., en chauffant pendant longtemps jusqu'à 200° environ, dans un vase fermé, l'acide gras qu'ils renferment avec de la glycérine.

**Saponification.** — La décomposition des corps gras s'effectue principalement par l'action des bases énergiques, notamment par les alcalis, qui mettent la glycérine en liberté, tandis que l'acide gras reste uni à la base. La stéarine, par exemple, donne avec la potasse caustique, du stéarate potassique et de la glycérine; l'oléine, de l'oléate potassique et de la glycérine.

Comme les corps gras naturels renferment toujours plusieurs sortes de graisses, il est évident, que par l'action des bases salifiables sur eux, on obtient toujours, outre la glycérine, *plusieurs* acides gras. Par éx., les diverses espèces d'axonge donnent de la glycérine, beaucoup d'acide stéafique et peu d'acide oléique; les huiles, beaucoup d'acide oléique et peu d'acide margarique.

On nomme saponification cette décomposition des corps gras, parce que les sels impurs, qui résultent de la décomposition des graisses ordinaires, constituent ce qu'on appelle des savons. Le savon blanc et dur a pour base la soude unie ordinairement aux acides stéarique ou margarique; la base du savon mou ou noir est de la potasse unie aux acides oléique ou élaïque.

On opère la saponification en chauffant pendant longtemps la graisse avec une solution d'alcali caustique ou avec de l'eau et l'oxyde pulvérulent.

Les bases les plus énergiques, et, au premier rang, la potasse et la soude produisent la saponification la plus rapide et la plus parfaite. Les bases très-faibles, telles que l'alumine et l'oxyde ferrique sont sans action aucune sur les graisses.

Les acides gras sont très-nombreux. Ce sont tantôt des corps solides cristallisables, tantôt des corps oléagineux non volatils, tantôt enfin des liquides que l'on peut distiller sans qu'ils subissent de décomposition. La plupart sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

La plupart des acides gras hydratés forment une série de corps

## GLYCÉRINE.

homologues, c'est-à-dire, des corps qui renferment un nombre égal d'atomes d'hydrogène et de carbone, et peuvent être considérés comme formés par l'union de 4 at. d'oxygène avec 8, 10, 12 et jusqu'à 36 at. de CH. Dans cette série rentrent également l'acide formique  $C^2H^2O^4$ , l'acide acétique C'H'O<sup>4</sup>, et l'acide propionique C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup>. A l'état anhydre, les corps gras peuvent être considérés comme des combinaisons de 1 at. d'acide formique avec les multiples de C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>.

## 1. GLYCÉRINE.

# С'Н'О'. н.

**Extraction.** — Lorsqu'on a saponifié un corps gras, en le faisant bouillir avec un excès de lessive caustique, le savon s'en sépare, parce qu'il est insoluble dans les alcalis caustiques; la glycérine reste en dissolution, et peut être extraite, par l'alcool, de la masse saline que l'on a obtenue en saturant le liquide par de l'acide sulfurique et évaporant à siccité. On la prépare de la manière la plus avantageuse, en faisant bouillir un corps gras avec de l'oxyde plombique et de l'eau. Les sels plombiques qui se forment sont insolubles et il ne reste dans l'eau que la glycérine avec une très-petite quantité d'oxyde plombique, qu'on précipite par le sulfide hydrique.

**Propriétés.** — Liquide sirupeux, incolore, incristallisable, d'une saveur douce très-prononcée; très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; on peut distiller la glycérine, mais elle se décompose partiellement. Elle s'unit à l'acide sulfurique pour former un acide copulé qui, avec les bases, donne naissance à des sels. Le sel calcique =  $\dot{C}a + C^{\circ}H^{7}O^{\circ}\ddot{S}^{2}$ , est cristallisable.

De même que la glycérine s'unit aux acides gras pour régénérer les corps gras simples, elle forme aussi, dans certaines circonstances, avec d'autres corps organiques des composés copulés neutres, par ex., avec l'acide acétique et l'acide benzoïque, lorsqu'on la maintient pendant longtemps avec eux à la température de 200° en vases clos.

Acroléine ou hydrate acrylique,  $C^{6}H^{4}O^{3}$  (=  $C^{6}H^{5}O.\dot{H}$ ). Si l'on soumet à la distillation sèche un mélange d'acide phosphorique anhydre ou de bisulfate potassique et de glycérine, cette dernière se décompose

## 354

Digitized by Google

en eau et en acroléine. Ce corps est un liquide incolore, mobile, qui irrite fortement le nez et les yeux; il bout à 52°; il est plus léger que l'eau dans laquelle il est peu soluble. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps, il se transforme en un corps blanc, pulvérulent, inodore et insipide. Il s'oxyde à l'air et passe à l'état d'acide acroléique,  $\dot{H} + C^{e}H^{3}O^{3}$ , liquide acide, volatil et qui ressemble beaucoup à l'acide acétique. Le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à mettre de l'acroléine en contact avec de l'oxyde argentique; le mélange s'échauffe, il y a réduction d'argent et l'acroléate argentique cristallise.

Si l'on met en contact de la glycérine avec de la levure de bière et qu'on maintienne, pendant plusieurs mois, ce mélange à une température assez élevée, la glycérine disparaît et se transforme en acides acétique et propionique (p. 343) qu'on peut recueillir par distillation.

2. ACIDE STÉARIQUE.

**H**+C<sup>3</sup><sup>6</sup>H O.

**Etat naturel.** — Combiné à l'oxyde acrylique, sous forme de *stéarine*, dans le beurre de cacao et dans les graisses animales.

La stéarine pure,  $C^{78}H^{74}O^8 = 2(C^{36}H^{35}O^3)$ .  $C^6H^4O^2$ , est amorphe, transparente, d'un aspect analogue à celui de la cire : elle fond à 62°; elle est friable, soluble dans l'éther bouillant où elle cristallise en lamelles brillantes. On l'extrait de ces diverses graisses qu'on fait, dans ce but, macérer à plusieurs reprises dans l'éther froid, et qu'on exprime pour en séparer l'oléine et la margarine.

**Extraction.** — En saponifiant la stéarine pure avec un alcali, et décomposant la dissolution du stéarate par une addition d'acide sulfurique étendu, qui occasionne la précipitation de l'acide stéarique, sous forme de masse blanche. On peut aussi saponifier le beurre de cacao ou le suif de mouton, précipiter par le chloride hydrique les acides gras formés, laver la masse et la faire macérer pendant quelque temps à plusieurs reprises dans l'esprit de vin, qui ne dissout presque que l'acide oléique. On filtre la masse, on l'exprime, et on la dissout dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer l'acide stéarique par le refroidissement. On peut obtenir parfaitement pur, de la même manière, l'acide

#### ACIDE STÉARIQUE.

du commerce, qui est employé à la confection des bougies et qui est déjà passablement pur.

**Propriétés.** — Il cristallise dans l'alcool en écailles blanches et brillantes. Il fond à 70° et se solidifie en une masse cristalline analogue à la cire. Insoluble dans l'eau et insipide. Il brûle comme la cire. Il se dissout facilement dans les liqueurs alcalines et les neutralise. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se transforme en acide margarique, qui distille, et en d'autres produits de décomposition. Distillé avec de la chaux, l'acide stéarique comme l'acide margarique donnent de la stéarone, C<sup>2</sup><sup>8</sup>H<sup>2</sup><sup>8</sup>O, qui passe avec les produits liquides de la distillation, lesquels le dissolvent en partie. Elle cristallise dans l'éther bouillant, en cristaux incolores, et fond à 76°.

Si, dans un tube fermé, on chauffe pendant longtemps, jusqu'à 200°, un mélange, à parties égales, d'acide stéarique et de glycérine, il se produit de la stéarine identique avec celle qu'on trouve dans la nature.

Stéarate potassique  $\dot{K} \overline{St}$ . Séparé de sa solution alcoolique, il a une texture cristalline grenue; il est tendre, se gonfle dans l'eau froide, comme du mucus; il se dissout dans l'eau chaude; à mesure que cette solution limpide se refroidit, elle redevient mucilagineuse. Si l'on ajoute une grande quantité d'eau à cette dissolution chaude, le stéarate  $\dot{K} \overline{St}$  se décompose en potasse libre et en un sel acide,  $\dot{K} \overline{St} + \dot{H} \overline{St}$  qui se sépare sous forme de petites écailles cristallines et nacrées. Ces deux sels sont solubles dans l'alcool.

Stéarate sodique, Na St. Séparé d'une solution alcoolique saturée à chaud, il constitue une gelée qui se transforme bientôt après en lamelles cristallines. Il se comporte avec l'eau comme le sel potassique, et se décompose en soude et en sel acide, Na St + H St.

Les stéarates barytique, calcique, magnésique et plombique, s'obtiennent par double décomposition sous forme de précipités blancs, insolubles dans l'eau. Le sel plombique fond à 125°.

Acide subérique,  $\dot{H} + C^8 H^6 O^3$ . On l'obtient en même temps que l'acide succinique, en chauffant pendant longtemps l'acide stéarique ou d'autres acides gras avec de l'acide nitrique; on le prépare aussi à

356

#### ACIDE MARGARIQUE.

l'aide du liége et de l'acide nitrique. Il se sépare de sa dissolution aqueuse, saturée à chaud, sous forme de poudre blanche, cristalline; c'est un acide faible, qui fond à 125° et qui peut être distillé sans se décomposer. Il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

# **3. ACIDE MARGARIQUE (1).**

# **İ** + C<sup>3</sup> ⋅ H<sup>3</sup> <sup>3</sup>O<sup>3</sup>.

**Etat naturel.** — Combiné à l'oxyde acrylique, à l'état de margarine, dans la plupart des corps gras; aussi bien dans les huiles végétales que dans les différentes espèces d'axonge et dans le beurre provenant des animaux. On ne peut la séparer que difficilement de l'oléine. La margarine est analogue à la stéarine, mais elle fond plus facilement; elle a pour composition :

 $C^{74}H^{70}O^8 = 2 (C^{34}H^{38}O^3). C^{6}H^{4}O^2.$ 

**Extraction.** — Par la saponification de la margarine, ou aussi de l'huile d'olive, de la graisse humaine, de celle de porc, et du beurre; la décomposition du savon dissous par le chloride hydrique, la dissolution des corps gras dans l'alcool, la cristallisation de l'acide margarique par le refroidissement de la solution, l'expression réitérée pour chasser l'acide oléique, et enfin les cristallisations répétées.

On l'obtient aussi par la distillation de l'acide stéarique, ou par son ébullition pendant quelques minutes avec l'acide nitrique.

**Propriétés.** — Il a beaucoup de rapports avec l'acide stéarique, néanmoins il fond déjà à 60° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Il est volatil, presque sans décomposition.

Margaramide, C<sup>34</sup>H<sup>35</sup>NO<sup>2</sup>. On l'obtient en dissolvant, à l'aide de

(1) D'après de nouvelles recherches, l'acide margarique ne serait pas un acide particulier, mais un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique, car on peut le décomposer en ces deux derniers corps. Comme 2 at. d'acide margarique ont la même composition que 1 at. d'acide stéarique + 1 at. d'acide palmitique, on pourrait penser que dans certaines circonstances l'acide margarique s'est dédoublé suivant ce rapport et que ces deux acides ne résultent que de cette décomposition.

# ACIDE OLÉIQUE.

la chaleur, de la margarine dans de l'alcool saturé d'ammoniaque gazeuse. Prismes incolores, fusibles à 60°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il se comporte comme les autres amides.

4. ACIDE OLÉIQUE.

# **H** + C<sup>3</sup> H<sup>3</sup> O<sup>3</sup>.

**Etat naturel.** — Combiné à l'oxyde acrylique à l'état d'oléine, il constitue la partie liquide des huiles non siccatives et des graisses animales. L'oléine est donc l'élément constitutif des huiles d'olives, d'amandes, de baleine et de phoque, etc. L'huile d'olives contient environ 28 p. 0/0 de margarine, qui se solidifie à 0° et se sépare.

L'oléine pure est une huile incolore, insipide, qui ne se solidifie qu'à  $-6^\circ$ ; elle est à peine soluble dans l'alcool; elle est miscible à l'éther.

Extraction. - Très-difficile, en raison de la promptitude avec laquelle l'acide oléique s'altère au contact de l'air. Le meilleur moyen consiste à purifier l'acide oléique impur, provenant de la fabrication des bougies stéariques. On peut aussi saponifier les huiles d'olives ou d'amandes, etc., dessécher complétement le savon ainsi obtenu, le découper en menus morceaux et le faire macérer dans de l'alcool absolu et froid, qui dissout l'oléate formé et laisse l'acide margarique à l'état insoluble. Après avoir filtré la solution, on sépare l'alcool par distillation, on dissout les sels dans l'eau et l'on précipite dans cette liqueur l'acide oléique à l'état de sel barytique au moyen du chlorure barytique. Après avoir lavé et desséché le précipité, on le dissout dans l'esprit de vin bouillant, dans lequel cristallise par le refroidissement le sel barytique incolore, qui renferme l'acide oléique à l'état de pureté, tandis que le sel coloré, contenant l'acide modifié par l'air, reste en dissolution. On place alors le sel pur dans un flacon plein d'une solution bouillante d'acide tartrique, on bouche le flacon et l'acide oléique se sépare sous forme d'un liquide oléagineux.

**Propriétés.** — Huile inodore, incolore et insipide, se solidifiant à  $+ 4^{\circ}$ ; cristallisant à 0°, dans sa solution alcoolique saturée, en longs prismes qui ne sont plus fusibles qu'à  $+ 14^{\circ}$ . Pas tout à fait insoluble



## ACIDE OLÉIQUE.

dans l'eau. Il s'empare promptement de l'oxygène de l'air et se colore en jaune-et en brun; il devient alors sapide et acide; cette décomposition s'effectue encore plus rapidement à 100°, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique.

Les oléates alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et se séparent par l'évaporation, d'abord sous forme gélatineuse, puis sous celle de savon. Les oléates barytique, calcique et plombique sont insolubles dans l'eau et très-fusibles. La masse emplastique qui constitue le sel de plomb, et qu'on obtient en faisant bouillir de l'oxyde plombique avec de l'eau et de l'huile d'olives, est un mélange basique de margarate et d'oléate plombiques. Le précipité qu'on obtient en traitant par l'acétate plombique la dissolution chaude de savon provenant de l'huile d'olives est formé des mêmes sels. L'éther enlève l'oléate à ces précipités lavés et desséchés.

L'acide oléique peut donner naissance à une longue série de produits de transformation, dont la plupart appartiennent à la classe des corps gras. Nous ne décrirons ici que quelques-uns des plus remarquables.

a) Acide élaïdique,  $\dot{H} + C^{36}H^{33}O^3$ , par conséquent isomère de l'acide oléique. Il résulte de l'action, encore non expliquée, d'une petite quantité d'acide sulfureux ou d'acide nitreux sur l'acide oléique, qui se transforme sous cette influence en acide élaïdique cristallisé. On le retire, de plus, par le même procédé, mais combiné à l'acroléine, sous forme d'élaïdine, de toutes les huiles qui contiennent de l'oléine ; lorsqu'on soumet ces huiles à l'action d'une petite quantité d'acide sulfureux ou d'acide nitreux, elles se solidifient en prenant l'aspect du suff et l'on peut en retirer de l'acide élaïdique en les saponifiant.

L'acide élaïdique cristallise de sa dissolution alcoolique en grandes lamelles, brillantes; il fond à 45°. L'élaïdate sodique cristallise dans l'alcool en prismes brillants et déliés.

b) Aeide oléique gras rancissant,  $\mathbf{H} + \mathbf{C}^{32}\mathbf{H}^{30}\mathbf{O}^{3}$ . C'est un acide cristallin, analogue à l'acide stéarique, fusible à 62°; il se produit, en même temps qu'il y a dégagement d'hydrogène et formation d'acide acétique, lorsqu'on fond ensemble avec précaution de l'acide oléique ou de l'acide élaïdique et de la potasse.

c) Acide sébacique,  $\dot{H} + C^{10}H^{8}O^{3}$ . On l'obtient en même temps

# ACIDE ÉLAIQUE.

que beaucoup d'autres produits, en soumettant à la distillation l'acide oléique ou les corps gras qui renferment de l'oléine. On fait bouillir avec de l'eau le produit de la distillation formé par des acides gras et par des huiles empyreumatiques, on filtre cette liqueur bouillante et l'acide sébacique cristallise par le refroidissement (Voir plus loin *Huile de Ricin*).

Aiguilles incolores ou lames minces et étroites; l'acide sébacique ressemble extraordinairement à l'acide benzoïque; fusible à 127°, il peut être sublimé sans se décomposer.

d) On ne produit pas moins de 15 acides différents, la plupart acides gras, en faisant agir l'acide nitrique sur l'acide oléique. On ne les obtient pas tous à la fois, mais l'un après l'autre et l'un de l'autre, suivant la température, la force de l'acide et la durée de son action sur l'acide oléique. Quelques-uns, plus fixes que les autres, restent dans le vase où s'opère la réaction, comme cela a lieu pour les acides subérique (p. 356) et œnanthique ; les autres plus volatils distillent. Parmi ces derniers on trouve l'acide acétique, l'acide propionique et surtout les mêmes acides gras que ceux que renferme le beurre (V. Acides du beurre), l'acide valérianique, par exemple (V. cet acide).

# 5 ACIDE ÉLAIQUE.

Etat naturel. — Combiné à l'acroléine sous forme d'élaïne, dans les huiles végétales siccatives, telles que l'huile de lin, l'huile de pavot, l'huile de noix, l'huile de chanvre, etc. Les huiles siccatives diffèrent de celles qui renferment de l'oléine (*huiles non siccatives*), en ce qu'exposées à l'air elles absorbent de l'oxygène, dégagent une petite quantité d'acide carbonique, se dessèchent peu à peu et forment une masse résineuse et gluante; de plus, elles ne possèdent pas la propriété de se solidifier sous l'influence de l'acide nitreux. Toutes ces huiles contiennent de la margarine en petite quantité.

**Préparation et propriétés.** — Tout à fait analogues à celles de l'acide oléique. L'acide élaïque s'altère si promptement à l'air qu'on n'a pu jusqu'ici déterminer sa composition d'une manière positive. L'acide nitreux ne lui fait subir aucune modification ; il ne donne pas d'acides gras par la distillation.

#### 6. ACIDE BRASSICOLÉIQUE.

**H** + C<sup>4</sup><sup>0</sup>H<sup>3</sup><sup>7</sup>O<sup>3</sup>?

**Etat naturel.** — Combiné à l'acroléine il constitue l'élément principal de l'huile grasse de moutarde et de celle de colza, huiles qui contiennent en outre un acide cristallisé, fusible à  $34^\circ$ , l'acide erdéique,  $\dot{H} + C^{44}H^{44}O^3$ . L'acide brassicoléique est oléagineux et ne donne pas d'acides gras par la distillation.

# 7. ACIDE RICINOLÉIQUE.

 $\dot{H} + C^{5} {}^{6}H^{5} {}^{7}O^{5}.$ 

**Etat naturel.** — Combiné à l'acroléine, il constitue l'élément principal de l'huile de ricin, qu'on extrait des graines du *Ricinus communis* et qui se distingue des autres huiles par sa consistance épaisse, sa solubilité dans l'alcool et ses propriétés purgatives.

**Propriétés.** — L'acide ricinoléique est une huile incolore, qui se solidifie à 0°. L'acide nitreux le transforme en un acide isomère, trèscristallin et fusible à 50°.

*Ricinolamide*,  $C^{56}H^{56}NO^4$ . On l'obtient en faisant agir sur l'huile de ricin l'ammoniaque caustique, qu'on emploie de préférence en dissolution dans l'alcool. Corps incolore, cristallin, fusible à 66°, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. La potasse ne le décompose pas à froid.

Si l'on distille la ricinolamide, ou même l'huile de ricin, avec de l'hydrate potassique en fusion, on obtient une grande quantité de sébate potassique (p. 359), et il passe à la distillation un liquide volatil, aromatique qui nage sur l'eau; c'est l'alcool de l'acide caprylique ==  $C^{16}H^{16}O^{2}$ .

# 8. ACIDE PALMITIQUE.

 $\dot{H} + C^{32}H^{3}/0^{3}$ .

**Etat naturel.** — Combiné à l'acroléine, à l'état de *palmitine* dans l'huile odorante de palmes, qui est colorée en jaune par d'autres substances; cette huile est un corps gras butyreux, qu'on obtient en exprimant les fruits de certains palmiers; on rencontre de plus la palmitine dans l'huile de cocos, dans la cire et dans le blanc de baleine (V. Acide margarique). La palmitine pure a l'aspect de la cire; elle est cristalline, incolore, inodore et fusible à 48°.

**Propriétés.** — L'acide palmitique cristallise de sa dissolution dans l'alcool en lamelles brillantes, qui ressemblent beaucoup à l'acide margarique ; il fond aussi à 60°; mais chauffé jusqu'à 250°, au contact de l'air, il se transforme en produisant de l'eau et de l'acide carbonique, en *acide palmitonique*,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{3} \cdot \mathbf{H}^{3\circ}O^{3}$ , qui ne prend dans l'alcool qu'une structure cristalline grenue et fond à 51°.

Les acides gras suivants sont cristallins et analogues à ceux que nous venons d'étudier.

L'acide coccinique, extrait de l'huile de cocos.

L'acide myristique, de l'huile de muscade.

L'acide laurique, de l'huile de laurier.

L'acide bénique, de l'huile de ben.

L'acide arachidique, de l'huile d'arachide.

# 9. CÉTINE.

La cavité crânienne de la baleine renferme un corps gras liquide (*Huile de baleine*) qui, après la mort de l'animal, laisse déposer un corps gras cristallisé, tout particulier, et qu'on ne trouve nulle part ailleurs; ce corps employé pour la confection des bougies est connu sous le nom de *blanc de baleine*.

Le blanc de baleine ou *cétine*, cristallise en grandes lames transparentes ; il fond à 49°, on ne peut pas le distiller sans qu'il subisse de décomposition ; il est un peu soluble dans l'alcool ; sa dissolution saturée

## CIRE.

et bouillante laisse déposer des feuillets cristallins. Celui du commerce a un point de fusion inférieur à 49°, parce qu'il renferme de l'oléine dont on le débarrasse en le chauffant avec une solution étendue de potasse et le faisant cristalliser dans l'alcool.

La cétine n'est pas un composé d'acroléine, mais elle renferme de l'acide palmitique copulé à un corps qui prend ici la place de l'acroléine et qui, pas plus qu'elle, ne peut être obtenu à l'état d'isolement, mais s'empare d'un atome d'eau lorsqu'il se sépare de l'acide palmitique et se présente sous forme d'éthal.

La cétine ne se saponifie d'ailleurs que difficilement. Il est préférable de la pulvériser et de la fondre avec son poids d'hydrate potassique cristallisé, et de chauffer longtemps le mélange jusqu'à la tempémture de 109°. On dissout ensuite la masse dans l'eau, on traite la dissolution trouble par le chlorure calcique qui précipite un mélange d'éthal et de palmitate calcique. On lave ce précipité, puis, après l'avoir desséché et réduit en poudre, on en extrait l'éthal au moyen de l'éther. On décompose le sel calcique insoluble par le chloride hydrique étendu et chaud qui sépare, sous forme oléagineuse, l'acide palmitique fondu.

Ethal,  $C^{5\,2}H^{5\,4}O^2$  (=  $C^{5\,2}H^{5\,5}O.\dot{H}$ , alcool cétylique) corps incolore, transparent, analogue à la cire ; il fond à 50° et cristallise par le refroidissement. On peut le distiller sans qu'il subisse de décomposition ; il est très-soluble dans l'alcool chaud et insoluble dans les alcalis. Maintenu pendant longtemps à 220° avec plusieurs fois son poids d'hydrate potassique, il se transforme en acide palmitique, en dégageant de l'hydrogène.

## 10. CIRE.

La cire est produite par les abeilles et leur sert à construire leurs cellules. Plusieurs espèces de cires sont communes dans le règne végétal. On en trouve, par exemple, à la surface de l'écorce de certains palmiers, sur la canne à sucre, dans le liége; c'est, de plus, l'élément essentiel de certains sucs laiteux végétaux, et du vert (*chlorophylle*) de toutes les plantes. La nature chimique de ces différentes sortes de cires végétales n'a pas encore été déterminée d'une manière positive. Pour purifier la *cire d'abeilles* brute, colorée et rendue odorante par des substances étrangères, on la découpe dans l'eau, en lames minces (*rubans*) et on la blanchit au soleil. La cire blanche a une densité de 0,96 et fond à 64°. Mais avant d'avoir acquis cette température, elle devient molle et peut être pétrie.

La cire est un mélange de diverses substances, dont les principales sont l'acide cérotique et la myricine.

1. Acide cérotique,  $\dot{H} + C^{54}H^{55}O^3$ . A l'état libre dans la cire d'abeilles dont il constitue la plus grande partie. On l'extrait en faisant bouillir la cire, à plusieurs reprises, avec de l'alcool; il se sépare par le refroidissement. Il fond à 79°, et se prend en une masse cristalline.

2. Myricine. C'est la partie de la cire que l'alcool ne dissout pas dans l'opération que nous venons d'indiquer. A l'état de pureté absolue, sous lequel il est très-difficile de l'obtenir, c'est une substance cristalline, analogue à la cire, fusible à 72°. Elle est formée d'acide palmitique, copulé à un corps qui se transforme en mélissine lorsqu'on le saponifie, au moyen d'une solution chaude et concentrée de potasse.

Mélissine, C<sup>60</sup>H<sup>62</sup>O<sup>2</sup> (= C<sup>60</sup>H<sup>61</sup>O.H, alcool mélissique). Elle fond à 85°, cristallise par le refroidissement et se dissout dans l'éther. Fondue avec de l'hydrate potassique, elle se transforme en acide mélissique, en dégageant de l'hydrogène.

Acide mélissique,  $H + C^{\circ 0}H^{5}O^{3}$ . Il cristallise dans l'alcool et fond à 88°.

La cire de Chine cristallisée ne provient probablement pas de plantes, mais d'un insecte. Elle est constituée par l'acide cérotique copulé à un corps qu'on peut en séparer sous forme de cérotine,  $C^{54}H^{56}O^2$  (=  $C^{54}H^{55}O.\dot{H}$ , alcool cérotylique). La cérotine cristallise dans l'éther et fond à 79°. Fondue avec de l'hydrate potassique, elle se transforme, avec dégagement d'hydrogène, en acide cérotique.



## 11. ACIDES VOLATILS DU BEURRE (1).

**Etat naturel.** — Le beurre provenant du lait des vaches et des chèvres et probablement celui du lait des autres animaux, contiennent, outre la margarine et l'óléïne, un liquide gras particulier, formé par les combinaisons de l'acroléine avec quatre acides gras volatils différents. Ces acides sont : l'acide butyrique, l'acide caprique, l'acide caproïque et l'acide caprylique. L'huile de cocos renferme aussi les trois derniers. On peut les produire tous quatre en faisant agir l'acide nitrique sur l'acide oléique (Cf. p. 360). On peut aussi obtenir l'acide butyrique par la fermentation du sucre.

**Extraction.** — On saponifie le beurre à l'aide d'un alcali caustique; on décompose la dissolution de savon ainsi obtenue par l'acide tartrique ou par l'acide sulfurique étendu, et l'on distille les acides volatils qui passent en partie dissous dans l'eau, en partie à l'état d'huiles nageant sur l'eau, tandis que les acides oléique et margarique restent dans l'alambic avec la glycérine. On sature par l'eau de baryte tout le produit de la distillation et l'on sépare les quatre sels barytiques ainsi obtenus, à l'aide de leur solubilité et de leur faculté de cristalliser différentes ; cette dernière partie de l'opération est toujours difficile et l'on doit agir sur de grandes masses. On obtient chaque acide à l'état d'isolement en décomposant les sels barytiques avec une quantité d'acide sulfurique déterminée par le calcul et étendue de son poids d'eau.

1. Acide butyrique,  $\dot{H} + C^{*}H^{7}O^{3}$ . On le rencontre dans les caroubes, fruit du *Ceratonia siliqua*, dont on l'extrait, par la distillation du fruit avec de l'eau. Il a pris naissance dans ces fruits par la transformation, sous l'influence de la caséine végétale, d'une partie du sucre qu'ils renferment, sucre qu'on peut faire passer entièrement à l'état d'acide butyrique par une fermentation artificielle, ce qui augmente le rendement d'une manière sensible. Dans ce but, on mélange avec de

(1) Le premier terme de cette série d'acides gras volatils est l'acide propionique :  $\dot{H} + C^{\alpha}H^{s}O^{3}$  (V. p. 343).

## ACIDES VOLATILS DU BEURRE.

l'eau les caroubes concassées, on ajoute de la craie qui s'empare des acides qui résultent de la fermentation, et l'on abandonne la masse pendant 4 semaines environ à une température de 25 à 30° (1). Au bout de ce temps, il se produit un dégagement d'hydrogène après lequel tout le sucre est transformé en acide butyrique combiné à la chaux.

On peut extraire l'acide butyrique directement du sucre, en opérant de la manière suivante : on mélange une petite quantité de fromage en voie de décomposition à une solution de 1 p. de sucre dans 5 p. d'eau, et l'on soumet le tout à une chaleur de 30° pendant environ 4 semaines, en ajoutant de temps en temps un peu de craie pulvérisée pour saturer l'acide qui s'est formé. Le sucre se transforme d'abord en acide lactique, qui plus tard passe à l'état d'acide butyrique, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène qui se mêle à l'acide carbonique. Par l'évaporation du liquide filtré, le butyrate calcique reste sous forme de sel cristallisé. Le sel dissous dans le chloride hydrique chaud et concentré laisse se séparer l'acide butyrique, qui gagne la partie supérieure du liquide sous forme de couche oléagineuse. Pour le purifier davantage, on y place des fragments de chlorure calcique fondu; quelque temps après, on décante le liquide qu'on distille à part en avant soin de recueillir séparément les premiers produits de la distillation qui renferment encore de l'eau et du chloride hydrique.

L'acide butyrique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur très-acide, mais en même temps un peu rance; d'une saveur acide et caustique; p. s. 0,988; il bout à 157°. Il ne se solidifie pas à  $-20^{\circ}$ . Il est miscible à l'eau et à l'alcool et soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré. Les sels qu'il forme avec les alcalis ne cristallisent pàs d'une manière définie; ceux qu'il produit avec la baryte, la strontiane et la chaux, sont cristallisables et tournoient sur l'eau. Chauffés au rouge, ils donnent des carbonates et de la *butyrone*,  $C^{14}H^{14}O^2$ , liquide incolore qui nage sur l'eau et bout à 144°.

Avec le chlore gazeux; à l'abri des rayons du soleil, l'acide butyrique donne l'acide chlorobutyrique (butyral bichloré)  $\dot{\mathbf{H}} + C^{\circ}\mathbf{H}^{5}\mathbf{G}l^{2}O^{3}$ ; et

<sup>(1) 2</sup> kilog. de caroubes' concassées, 5 kilog. d'eau, 375 gr. de craie, donnent environ 300 gr. d'acide.

sous l'influence de la lumière solaire, un acide insoluble dans l'eau, cristallisable et susceptible d'être sublimé, l'acide bichloro-butyrique (butyral quadrichloré)  $\dot{H} + \mathcal{E}^{3}H^{3}Gl^{4}O^{5}$ , qui peuvent tous deux se combiner aux bases sans subir de décomposition.

Butyramide, C<sup>8</sup>H<sup>9</sup>NO<sup>2</sup>. On l'obtient par l'action prolongée de l'ammoniaque caustique sur l'éther butyrique (V. *Ethers*). Tables cristallines, d'un éclat nacré, d'une saveur à la fois douce et amère ; trèssoluble dans l'eau, fusible à 115° et susceptible d'être sublimé.

Le composé que l'acide butyrique forme avec l'acroléine, la *butyrine*, qui se trouve naturellement dans le beurre, peut être obtenu artificiellement, en faisant dissoudre dans de l'acide sulfurique légèrement chauffé un mélange de glycérine et d'acide butyrique, privés autant que possible de l'eau qu'ils contiennent. Lorsqu'on mêle la dissolution refroidie avec beaucoup d'eau, la butyrine se sépare sous la forme d'une huile jaune.

2. Acide caproïque,  $\dot{H} + C^{12}H^{11}O^3$ . Liquide incolore, mobile, d'une odeur très-acide, rappelant celle de la sueur, d'une saveur acide et mordante; p. s. 0,922; peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool. L'acide caproïque bout à 200°. On peut l'obtenir en faisant bouillir, avec une solution de potasse, le cyanide amylique ( $C^{10}H^{11}.C^2N$ ) qui s'empare alors des éléments de l'eau et se transforme en acide caproïque et en ammoniaque.

3. Acide caprylique,  $\dot{H} + C^{16}H^{15}O^3$ . Au dessus-de 10°, il a une consistance butyreuse; au-dessous de cette température, il cristallise en aiguilles déliées; il a une saveur très-acide et une odeur qui rappelle, à la fois, celle des boucs et celle de la sueur. Il est peu soluble dans l'eau.

4. Acide caprinique appelé aussi acide rutique,  $H + C^{2} H^{19}O^{3}$ . Cristallin; fusible à 27°, doué de la même odeur que le précédent.

# 12. ACIDE OENANTHIQUE.

**İ** + C'<sup>8</sup>Ⅱ'<sup>7</sup>O<sup>3</sup>.

Etat naturel. — Dans le Pelargonium roseum. Combiné à l'éthyle dans les alcools de vin et de céréales; on le trouve surtout dans l'huile

# 368 HUILES VOLATILES OU ESSENTIELLES.

volatile provenant de la distillation de la lie de vin *(éther œnanthique)*, ou dans l'huile empyreumatique de consistance de suif que l'on obtient dans la préparation de l'eau-de-vie de grains. On l'obtient encore par l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique.

**Propriétés.** — Corps gras mou, de la consistance du beurre. Uni à 2 at. d'eau, dont il peut perdre facilement l'un, c'est une huile liquide. A 260°, il perd toute son eau et distille en partie; il n'est plus fusible alors qu'à 31°. L'acide anhydre peut être distillé sans subir de décomposition.

# 10. Huiles volatiles ou essentielles.

**Etat naturel.** — Dans toutes les plantes odoriférantes et dans les parties les plus différentes de ces plantes, en quantité très-variable et la plupart du temps très-minime. On trouve souvent plusieurs huiles différentes dans les diverses parties de la même plante.

**Extraction.** — On en extrait quelques - unes en exprimant les plantes et la plupart par la distillation avec de l'eau des végétaux entiers ou de leurs parties. Par l'ébullition avec l'eau, ces huiles se condensent dans les vapeurs et passent avec elles à la distillation, quoique leur point d'ébullition soit beaucoup au-dessus de + 100°. On condense le produit de la distillation par le refroidissement, et les huiles se séparent de nouveau de l'eau, soit en venant nager à la surface de ce liquide, soit en se précipitant au fond du récipient.

**Propriétés.** — Ce sont tantôt des corps solides et tantôt des liquides. La plupart du temps, les liquides sont colorés en jaune. Il est vraisemblable, qu'à l'état de pureté absolue toutes les huiles essentielles, à part quelques exceptions, sont incolores. Elles possèdent une odeur forte qui varie beaucoup suivant les diverses espèces, et sont douées d'une saveur brûlante; elles ne sont pas grasses au toucher comme les huiles; la plupart nagent sur l'eau. Le point d'ébullition du plus grand nombre est environ 160°.

Elles sont peu solubles dans l'eau. Les produits de la distillation des huiles volatiles qui passent avec l'eau, sont des dissolutions d'essences dans l'eau (*eaux distillées*). Elles sont solubles dans l'alcool. Elles

## HUILES VOLATILES NON OXYGÉNÉES.

brûlent avec une flamme éclairante et chargée de suie. Exposées à l'air, elles s'épaississent et se transforment, peu à peu, en résines, en absorbant de l'oxygène. Elles ne contiennent pas de nitrogène.

La plupart des huiles essentielles brutes sont des mélanges de différents corps présentant entre eux des analogies et dont l'un, fréquemment solide à la température ordinaire, se dépose par le refroidissement de l'huile, ou plutôt se solidifie en se séparant. On nomme la partie solide stéaroptène et la partie liquide élaoptène. Fréquemment les huiles volatiles contiennent encore d'autres corps cristallisables, dont la composition est à celle de l'huile dans un rapport déterminé, et qui résultent probablement de l'action de l'eau, ou de celle de l'air, sur l'huile extraite.

La dénomination d'huiles essentielles a encore dans l'état actuel de la science un sens très-peu précis, car on comprend sous ce nom des corps de nature et de composition très-différentes, et qui n'ont vraiment de commun que certains caractères physiques et une même origine dans les végétaux. Plusieurs huiles volatiles peuvent être considérées comme des aldéhydes, c'est-à-dire, comme les hydrates d'oxydes qui en s'unissant à 2 atomes d'oxygène forment un acide dérivé du même radical. Toutes ces essences peuvent produire, en s'oxydant, un acide dont la composition est à la leur dans le rapport indiqué. Toutes les huiles volatiles, qui rentrent dans cette catégorie, possèdent la propriété de former avec les bisulfites alcalins des composés cristallisables, très-solubles dans l'eau.

Nous allons successivement étudier les huiles volatiles, divisées en huiles volatiles non oxygénées, huiles volatiles oxygénées et stéaroptènes. Parmi le grand nombre des huiles essentielles connues, nous ne traitèrons ici que des plus remarquables et des mieux étudiées.

### 1. HUILES VOLATILES NON OXYGÉNÉES.

Les huiles de cette section sont assez répandues, notamment mélangées à d'autres huiles, dont elles constituent l'élément le plus léger et le plus volatil. Malgré la grande différence que présentent leur odeur et leurs autres propriétés, la plupart de ces huiles volatiles contiennent, sur 100 parties, la même quantité de carbone et d'hydrogène et toutes dans le rapport de C<sup>5</sup>H<sup>4</sup>. Elles sont donc isomères ou

24

#### ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

polymères de C<sup>10</sup>H<sup>8</sup>. On les désigne ordinairement sous le nom de camphènes. La plus connue est l'essence de térébenthine.

### ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

# C<sup>20</sup>H<sup>16</sup>.

**Etat naturel.** — Dans tout le genre *Pinus* et dans toutes les parties des arbres qui appartiennent à ce genre. De l'écorce de tous les sapins, pins, mélèzes, etc, ouverte par accident ou coupée à dessein, s'écoule un liquide visqueux, épais et limpide, la *térébenthine*. C'est une dissolution de résine dans l'essence de térébenthine. Celle qu'on trouve dans le commerce est jaune, tantôt limpide, tantôt trouble, d'une saveur amère et d'une odeur faible. Si on la distille avec de l'eau, l'essence de térébenthine passe et la résine reste dans la cucurbite.

**Propriétés.** — Liquide oléagineux, incolore, d'une odeur caractéristique, désagréable; p. s. 0,89. Il bout à 156°. Poids spécifique de sa vapeur = 4,698.

Sous l'influence de la chaleur, même lorsqu'on la distille seule, sous celle des acides, etc., l'essence de térébenthine se transforme en des variétés douées de propriétés différentes, mais qui possèdent toutes la même constitution. L'essence qui se trouve primitivement dans les arbres, semble aussi être autre que l'essence obtenue par la distillation de la térébenthine. Des branches de sapin distillées avec de l'eau donnent une toute autre huile volatile, d'une odeur presque agréable et qui distillée sur l'hydrate potassique donne de l'essence de térébenthine ordinaire.

**Transformations.** — L'essence de térébenthine abandonnée, pendant des mois entiers, au contact de l'eau acidulée (1), se transforme, en s'emparant des éléments de l'eau, en un corps inodore, incolore et cristallisant très-régulièrement, la *terpine*,  $C^{20}H^{20}O^4 + 2$  aq. Cette substance fond à 100°, et abandonne même au-dessous de cette tempé-

<sup>(1)</sup> On mieux dans un mélange de 8 p. d'essence de térébenthine, 2 p. d'acide nitrique faible et 1 p. d'alcool qu'on agite fréquemment.

rature ses deux atomes d'eau. Elle est volatile sans décomposition et soluble dans l'eau chaude. Si l'on chauffe sa dissolution avec une trace d'un acide quelconque, elle se transforme en une huile volatile qui a l'odeur des jacinthes, le *terpinol*,  $C^{2^{\circ}H^{17}O}$ , dont le poids spécifique est 0,852 et qui bout à 168°. La terpine et le terpinol forment tous deux, avec le chloride hydrique gazeux, un composé chloré, cristallisable,  $= C^{2^{\circ}}H^{1^{\circ}}Cl^{2}$ .

L'essence de térébenthine absorbe aussi une grande quantité de chloride hydrique gazeux, et forme avec lui un composé liquide et un autre solide. Tous deux ont une composition qui correspond à la formule  $C^{2 \circ}H^{17}$ Gl. Le composé solide cristallise, soit par une sublimation bien conduite, soit de sa dissolution dans l'alcool, en prismes brillants et transparents; il a une odeur analogue à celle du camphre et fond facilement. Le composé liquide est une huile neutre, incolore et qui nage sur l'eau. Tous deux, chauffés avec de la chaux caustique, repassent à l'état d'huiles de la série  $C^{1\circ}H^{\circ}$ , mais qui différent de l'essence de térébenthine par leur odeur et par d'autres propriétés physiques.

L'essence de térébenthine se transforme aussi en corps isomères, par l'action progressive de l'acide sulfurique concentré. Avec l'acide nitrique concentré elle donne les acides butyrique, propionique, acétique, et un acide cristallisable, l'acide térébique  $\mathbf{H} + C^{14}\mathbf{H}^{9}\mathbf{O}^{7}$ .

Aux huiles volatiles non oxygénées appartiennent encore :

L'essence de citron,

d'oranges amères,

- d'oranges douces, qu'on trouve dans le zeste des différentes espèces de citrons.

L'essence de genièvre et de sabine dans les baies du Juniperus communis et du J. Sabina.

Les essences qu'on extrait du camphrier, de la résine élémi, du baume de copahu, du poivre noir, du cubèbe, etc.

#### ESSENCE DE CUMIN ROMAIN.

## 2. HULLES VOLATILES OXYGÉNÉES.

ESSENCE DE CANNELLE.

## C10H102.

**Etat naturel.** — Dans la cannelle et dans la casse, écorces du *Lau*rus cinnamomum et du *L. Cassia* dont on les retire par la distillation avec de l'eau.

**Propriétés.** — Liquide jaune clair, incolore au moment où il vient d'être préparé, doué d'une forte odeur de canelle et d'une saveur brûlante; plus dense que l'eau.

Au contact de l'air, cette essence se transforme en une huile qui lui ressemble beaucoup. même pour l'odeur, et qui a pour composition  $C^{18}H^8O^2$ , et en deux résines différentes. Cette huile s'obtient directement en versant goutte à goutte de l'essence de cannelle récemment préparée dans de l'acide nitrique. L'essence de cannelle et l'acide nitrique forment un composé cristallisé qui, redissout dans l'eau, se décompose en acide nitrique et en  $C^{18}H^8O^2$ .

L'huile volatile C'<sup>\*</sup>H<sup>\*</sup>O<sup>2</sup> = (C'<sup>\*</sup>H<sup>7</sup>O.H) absorbe de l'oxygène au contact de l'air et se transforme en acide cinnamique cristallisé,  $\dot{H} + C^{*}H^{7}O^{3}$ , (Cf. p. 314). Avec l'acide nitrique, elle reproduit la combinaison cristallisée. Si l'on fait bouillir l'essence de canelle avec l'acide nitrique, elle se transforme d'abord en acide cinnamique, puis en essence d'amandes amères et enfin en acide benzoïque.

### ESSENCE DE CUMIN ROMAIN.

En distillant avec de l'eau les semences de *Cuminum cyminum* on obtient une huile jaune, d'une odeur désagréable et constituée par un mélange d'une huile volatile, rappelant l'odeur du citron, le *cymène*, et d'une autre moins volatile, le *cuminol*, qu'on peut séparer l'une de l'autre à 220°, par une distillation bien conduite.

Cymène, C20H14. Huile incolore, d'une odeur agréable, nageant sur

l'eau. L'acide nitrique le transforme en acide oxalique et en acide toluique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{16}\mathbf{H}^{7}O^{3}$ , acide homologue de l'acide benzoïque auquel il ressemble beaucoup. Distillé avec de la chaux, le cymène se transforme en acide carbonique et en toluol  $C^{14}\mathbf{H}^{6}$  (V. Baume de tolu).

Le cuminol,  $C^{20}H^{12}O^2 = (C^{20}H^{14}O.H)$ , est incolore, plus léger que l'eau; il a l'odeur très-prononcée de l'essence de cumin et bout à 220°.

Acide cuminique,  $\dot{H} + C^{20}H^{1+}O^3$ . C'est un acide qui cristallise en prismes incolores, fusibles au-dessus de 100°, sublimables à 260°, presque insolubles dans l'eau. C'est le produit de l'oxydation spontanée du cuminol, au contact de l'air; on l'obtient, avec un dégagement d'hydrogène, en faisant tomber goutte à goutte le cuminol sur de l'hydrate potassique en fusion. Si l'on emploie l'essence de cumin brute, il se distille en même temps du cymène pur. On obtient aussi l'acide cuminique en chauffant l'essence de cumin avec du chromate potassique et de l'acide sulfurique.

Cumène C<sup>18</sup>H<sup>12</sup>. Liquide homologue de la benzine, mobile, léger, d'une odeur agréable; il bout à 145°. On l'obtient en distillant l'acide cuminique avec un excès de baryte caustique.

Nitrocumène C<sup>+</sup><sup>8</sup>H<sup>+</sup>ON, on le prépare en dissolvant le cumène dans l'acide nitrique chaud, dont on le sépare sous forme d'huile, en mélangeant la solution avec de l'eau.

Cumidine, C<sup>18</sup>H<sup>13</sup>N, base organique qui se forme, en même temps qu'il se dépose du soufre, lorsqu'on dissout le nitrocumène dans une solution alcoolique de sulfhydrate ammonique et qu'on distille le liquide obtenu.

Huile incolore, d'une odeur caractéristique; p. s. 0,9526; peu soluble dans l'eau; bouillant à 225°. Elle forme, avec les acides, des sels qui cristallisent bien.

#### ESSENCE DE CAMOMILLE ROMAINE.

Cette huile, qu'on obtient en distillant la camounille avec de l'eau (Anthemis nobilis), est un mélange de deux huiles dont l'une appartient à la série C<sup>1</sup><sup>o</sup>H<sup>s</sup> et dont l'autre a pour formule C<sup>1</sup><sup>o</sup>H<sup>s</sup>O<sup>2</sup>. Si l'on chauffe ce mélange avec de l'hydrate potassique, la dernière huile est transfor-

## ESSENCE DE GIROFLE.

374

mée, avec dégagement d'hydrogène, en acide angélique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{10}\mathbf{H}^{7}\mathbf{O}^{3}$ , tandis que l'huile non oxygénée se volatilise; si l'on remplace l'hydrate potassique par sa solution alcoolique, l'huile  $C^{10}\mathbf{H}^{8}\mathbf{O}^{2}$ , est transformée, au contraire, en acide valérianique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{10}\mathbf{H}^{9}\mathbf{O}^{3}$  (V. Alcool amy-lique).

## ESSENCE DE RUE.

On la trouve dans le *Ruta graveolens*; elle bout à 230° et se prend par le refroidissement, en une masse cristalline à + 2°. Elle forme avec l'ammoniaque un composé cristallisable. L'acide nitrique la transforme en acide caprinique ou *rutique*,  $\dot{H} + C^2 {}^{\circ}H^{1} {}^{\circ}O^3$ , ce qui permet de la considérer comme ayant pour formule  $C^2 {}^{\circ}H^{1} {}^{\circ}O.\dot{H}$ .

#### ESSENCE DE GIROFLE.

**Etat naturel et extraction.** — Dans les clous de girofle qui sont les fleurs non épanouies du *Carophyllus aromaticus*, d'où l'on extrait, par la distillation avec de l'eau, une grande quantité d'huile dense, volatile, qui est un mélange d'une huile neutre de la série C<sup>10</sup>H<sup>8</sup> et d'une huile volatile oxygénée qui se comporte comme un acide faible et que l'on nomme pour cette raison *acide eugénique*. Par la distillation avec une solution de potasse, on sépare l'huile C<sup>10</sup>H<sup>8</sup> et l'on retire l'acide eugénique du sel potassique formé, par une nouvelle distillation avec l'acide sulfurique étendu. — On rencontre aussi l'essence de girofle dans les fruits du *Myrtus pimenta* et dans l'écorce du *Canella alba*.

Acide eugénique,  $H + C^{20}H^{12}O^{32}$ . C'est une huile incolore, d'une densité de 1,079, d'une forte odeur et d'une saveur de girofle; elle est peu soluble dans l'eau et bout à 243°.

Caryophylline, C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>16</sup>O<sup>2</sup>. Corps cristallisable, inodore, insipide, susceptible d'être sublimé; on l'extrait des clous de girofle en les épuisant par l'alcool chaud.

## ESSENCE DE GIROFLE.

*Eugénine*, C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>1</sup><sup>2</sup>O<sup>4</sup>. Elle se sépare en lamelles déliées, incolores et inodores, de l'eau avec laquelle on a distillé la girofle.

Certaines huiles volatiles analogues à celles que nous venons d'étudier, et remarquables par leur origine, leurs transformations et leurs relations avec certains corps, l'essence d'amandes amères, celle de la moutarde et celle du Gaultheria procumbens seront décrites en même temps que les corps d'où elles dérivent.

On pourrait aussi placer ici l'acide salycileux (essence de Spirée), décrit page 314.

LISTE DE QUELQUES AUTRES ESSENCES ENCORE PEU CONNUES.

Elles sont toutes caractérisées par l'odeur de la plante, ou de la partie de la plante, dont elles proviennent; toutes sont un mélange d'au moins deux huiles volatiles différentes et la plupart sont remarquables par leurs applications.

Essence d'Anis, extraite des semences du Pimpinella anisum (1).

- de Coriandre, extraite des semences du Coriandrum sativum.
- de Fenouil, extraite des semences du Fæniculum officinalis.
- de Carvi, extraite des semences du Carum carvi.
- de Rose, extraite des pétales du Rosa centifolia\*.
- de Matricaire, extraite des fleurs du Matricaria camomilla (bleu foncé).
- de Néroli, extraite des fleurs du Citrus aurantium.
- de Lavande, extraite des fleurs du Lavandula angustifolia.
- de Tanaisie, extraite de toutes les parties du Tanacetum vulgare.
- de Menthe poivrée, extraite des parties vertes du Mentha piperita<sup>\*</sup> ou Mentha crispa.

(1) Les essences marquées d'une astérisque (\*) se solidifient déjà au-dessus de 0°, en laissant déposer des stéaroptènes qui seront étudiés à l'article stéaroptènes.

# STÉAROPTÈNES.

Essence de Sauge, extraite des parties vertes du Salvia officinalis.

- de Thym, extraite des parties vertes du Thymus vulgaris.
- de Semen-Contra, extraite des semences de l'Artemisia santonica.
- d'Absinthe, extraite des parties vertes de l'Artemisia absinthium.
- de Romarin, extraite des parties vertes du Rosmarinus officinalis.
- de Cajeput, extraite des feuilles des espèces de Melaleuca.
- d'Estragon, extraite des feuilles de l'Arthemisia dracunculus.
- de Sassafras, extraite des racines du Laurus sassafras.
- d'Acore, extraite des racipes de l'Acorus calamus.
- de Cascarille, extraite de l'écorce du Croton eluteria.
- de Bergamotte, par expression du zeste d'une variété de citron.

## 2. STÉAROPTÈNES.

#### CAMPHRE.

1. CAMPHRE DU JAPON (Camphre ordinaire),  $C^{20}H^{16}O_2$ . On l'extrait en Chine et au Japon par la distillation avec l'eau, de toutes les parties du *Laurus camphora*. On le prépare artificiellement, en chauffant les essences de sauge ou de valériane avec de l'acide nitrique. — Masse incolore, transparente, tenace et douée d'une odeur et d'une saveur caractéristiques. Il cristallise facilement en cristaux brillants, très-réfringents, aussi bien par sublimation, que de sa dissolution dans l'alcool. Il nage à la surface de l'eau, et lorsqu'il est coupé en petits fragments, il tournoie sur ce liquide. Il fond à 175°, bout à 204°. Solide, il a pour densité 0,985 ; le poids spécifique de son gaz est 5,32. Il se volatilise déjà à la température ordinaire et peut être facilement sublimé en cristaux. Il s'enflamme très-facilement. Il est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles.

2. CAMPHRE DE BORNEO, C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>1</sup><sup>8</sup>O<sup>2</sup>. On l'extrait à Bornéo et à Sumatra du *Dryobalanops camphora*. On le trouve en partie cristallisé dans les cavités médullaires des vieux arbres, accompagné d'une huile volatile que l'on trouve en plus grande quantité dans les jeunes

Digitized by Google

# STÉAROPTÈNES.

arbres, et qui s'écoule par les incisions pratiquées dans le bois. Ce camphre a beaucoup d'analogie avec le précédent, mais il est plus cassant, d'une odeur tenant à la fois de celle du camphre et de celle du poivre; fusible à  $498^{\circ}$  et entrant en ébullition à  $242^{\circ}$ . Chauffé avec de l'acide nitrique, il est transformé en camphre du Japon. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, il est décomposé en eau et en une huile qui a pour formule  $C^{20}H^{16}$  et qui est à la fois identique avec l'essence de camphre naturel et avec la partie non oxigénée de l'essence de valériane. Si l'on met en contact la partie non oxygénée de l'essence de valériane avec une lessive de potasse caustique et qu'on distille le tout, elle est transformée en camphre.

Acide campholique,  $\dot{H} + C^{2} {}^{\circ}H^{17}O^{3}$ . On l'obtient en faisant passer de la vapeur de camphre sur un mélange de chaux et d'hydrate potassique. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores; insoluble dans l'eau, fusible à 80° et sublimable.

Acide camphorique,  $\dot{H} + G^{10}H^7O^3$ . On l'obtient en faisant digérer pendant longtemps du camphre avec de l'acide nitrique et en soumettant le tout à des distillations répétées. Il cristallise dans l'eau en lamelles déliées, incolores, inodores et d'une saveur très-peu acide. Il fond à 70° et possède alors une odeur très-piquante. Il est peu soluble dans l'eau, davantage dans l'alcool. Chauffé fortement, il se décompose en eau et en acide anhydre, qui se sublime en longs prismes brillants qui ne fondent plus qu'à 217°.

Acide camphoramique,  $C^{20}H^{10}NO^5$ . On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution alcoolique chaude d'acide camphorique anhydre, et en séparant, au moyen du chloride hydrique, l'acide du sel ammonique obtenu. Il cristallise surtout dans l'alcool, en grands prismes transparents, peu solubles dans l'eau.

Camphorimide, C<sup>2</sup><sup>e</sup>H<sup>15</sup>NO<sup>4</sup>. On l'obtient en chauffant l'acide camphoramique jusqu'à 150<sup>o</sup>; c'est un corps fondu qui se solidifie en une masse vitreuse; elle est sublimable à une température plus élevée et cristallisable dans l'alcool.

# STÉAROPTÈNE DE L'ANIS.

# C20H12O2.

Etat naturel. — Dans les essences d'anis, de fenouil, d'anis étoilé et d'estragon obtenues, les premières par la distillation des semences avec l'eau, et la dernière par celle des parties vertes de ces plantes. Il constitue l'élément principal de cette essence concrète, et cristallise par le refroidissement. On peut l'isoler en comprimant ces cristaux entre des feuilles de papier buvard et en les faisant de nouveau cristalliser dans l'alcool chaud.

**Propriétés.** — Lamelles cristallines, brillantes, incolores, fusibles à 20°, entrant en ébullition à 220°, mais en se décomposant partiellement. Plus dense que l'eau.

Acide anisique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{1} \cdot \mathbf{H}^{2} O^{5}$ . On l'obtient en chauffant l'essence concrète d'anis ou son isomère, l'essence liquide d'estragon, avec l'acide nitrique; dans le dernier cas, il se produit en même temps d'autres liquides isomères. Grands prismes inodores, incolores et insipides; fusibles à  $475^{\circ}$ ; susceptibles d'être sublimés sans se décomposer. Presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

Acide chloranisique,  $\dot{H} + C^{1}$  "H"GlO<sup>5</sup>. On l'obtient en faisant arriver du chlore gazeux dans de l'acide anisique en fusion. Petits prismes incolores, fusibles à 180° et sublimables. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Anisol, C<sup>14</sup>H<sup>8</sup>O<sup>2</sup>. Il résulte de la distillation de l'acide anisique avec un excès de baryte. Liquide incolore, mobile, d'une odeur aromatique, entrant en ébullition à 152°, insoluble dans l'eau.

Par l'action d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique sur l'acide anisique, on obtient aussi un composé nitrogéné que le sulfide hydrique transforme en une base organique.

## COUMARINE.

# STÉAROPTÈNE DE LA MENTHE.

C<sup>20</sup>H<sup>20</sup>O<sup>2</sup>.

**Propriétés.** — Séparé de l'essence de menthe poivrée par le même procédé que l'essence concrète d'anis, il constitue des prismes incolores, ayant une odeur et une ,saveur très-prononcées de menthe poivrée ; fusible à 34° et entrant en ébullition à 213°.

Menthol, C<sup>1</sup><sup>0</sup>H<sup>9</sup>. On l'obtient par l'action de l'acide phosphorique anhydre ou de l'acide sulfurique sur l'essence concrète de menthe fondue. Liquide incolore, mobile, d'une odeur aromatique; p. s. 0,851; insoluble dans l'eau, entrant en ébullition à 163°.

### COUMARINE.

# C18H8O4.

**Etat naturel.** — Dans les fèves de Tonka, fruits du Dypterix odorata, où il est en partie cristallisé; de plus, dans les fleurs du Trifolium melilotus, dans l'Asperula odorata, dans l'Antoxanthum odoratum. On l'extrait à l'aide de l'alcool.

**Propriétés.** — Prismes brillants, incolores, d'une odeur aromatique agréable, d'une saveur âcre non acide; fusible à 50° et se sublimant à 270°, sans subir de décomposition. Peu soluble dans l'eau.

Acide coumarique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{1,8}\mathbf{H}^2O^5$ . On l'obtient en faisant bouillir la coumarine avec une dissolution concentrée de potasse. Prismes incolores, très-brillants, inodores, fusibles à 190°, ne pouvant se volatiliser sans se décomposer; solubles dans l'eau chaude.

L'essence de rose, de bergamotte, de monarde, les anémones, les racines de l'*Inula helenium* et de l'*Asarum europeum*, renferment des stéaroptènes analogues.

# XI. Résines.

**Etat naturel.** — Très-répandues, dans les parties les plus différentes des plantes, la plupart du temps mélangées à des huiles volatiles, qui les tiennent en dissolution : elles coulent par des incisions naturelles ou artificielles faites à certains arbres.

**Propriétés.** — Les résines brutes ne sont jamais cristallisées; elles ont le plus souvent la forme de gouttes, comme la gomme; elles sont colorées; la plupart sont jaunes ou brunes, transparentes, cassantes; leur cassure est brillante et conchoïde; elles possèdent ordinairement une saveur et une odeur assez faibles. Pures, elles sont inodores, incolores et insipides; plusieurs d'entre elles sont alors cristallisables. Elles sont fusibles, combustibles, et non volatiles. Elles ne conduisent pas l'électricité et sont insolubles dans l'eau. Elles sont solubles dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles volatiles, cependant, en proportions trèsvariables.

Chaque résine naturelle se compose de plusieurs résines simples que l'on peut isoler, en les traitant par divers dissolvants; mais la plupart du temps, il est difficile d'en opérer la séparation complète.

On distingue les résines simples contenues dans la même résine brute par les noms de résine *alpha*, *béta*, *gamma*, etc.

La plupart des résines sont des acides faibles et s'unissent aux bases salifiables sans changer de composition. Elles semblent toutes renfermer 40 at. de carbone par équivalent. Aucune résine ne contient de nitrogène.

Le nombre des résines est très-considérable. On n'en a étudié soigneusement qu'un petit nombre, parmi les plus importantes, en raison de leurs applications techniques ou pharmaceutiques :

1. Colophane, résine du pin. La térébenthine qui s'écoule des sapins, des pins, des mélèzes et des autres espèces de pins, par les incisions qui leur sont faites, se durcit d'elle-même peu à peu à la surface des arbres et se transforme en résine, en partie par la concentration, mais surtout par l'oxydation de l'huile. Distillée avec de l'eau, l'essence de térébenthine passe et la résine reste; cette dernière est connue sous le nom de colophane.

#### RESINES.

La colophane est jaune brunâtre, transparente, cassante, fusible, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles. Elle se compose de deux résines différentes, mais qui sont altérées dans la colophane du commerce préparée par la fusion. On se la procure le plus facilement inaltérée au moyen de la résine des sapins desséchée. On épuise la résine pulvérisée par de l'alcool froid à 72° qui dissout la résine *alpha* et laisse la résine *béta* inaltérée.

Résine alpha (acide pinique). On la précipite de sa solution au moyen de l'eau. Elle est incristallisable. Fondue, elle a l'aspect de la colophane; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine; ses solutions ont une réaction acide. Elle s'unit aux bases. Le résinate potassique, qu'on obtient en faisant digérer la résine avec une lessive de potasse, est résineux, insoluble dans la potasse caustique, et soluble dans l'eau. Les acides en précipitent de la résine hydratée. On prépare, par double décomposition, les résinates insolubles.

*Résine béta* (acide sylvique). C<sup>4</sup><sup>o</sup>H<sup>3</sup><sup>o</sup>O<sup>4</sup>. On dissout dans l'alcool chaud le résidu de la résine de pin que l'alcool froid a laissé, on filtre la solution chaude et on laisse refroidir; la résine cristallise alors. On la purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool aiguisé avec un peu d'acide sulfurique.

Cristaux incolores, transparents, ordinairement très-déliés, insipides, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; très-peu solubles dans l'alcool à 72°. Fusible à 140°. Elle se transforme rapidement en résine *alpha*, notamment dans sa propre dissolution. Elle forme des sels très-analogues à ceux de la résine *alpha*.

La résine extraite du *Pinus maritima* (Galipot), est presque exclusivement composée d'une résine incolore, cristallisable (acide pimarique), qui a la même composition que le précédent, mais dont les propriétés sont différentes. Elle perd facilement la propriété de cristalliser, sans changer de composition.

Colophène, C<sup>2</sup><sup>o</sup>H<sup>16</sup>. On l'obtient en même temps qu'un résidu d'eau et de charbon, en soumettant la colophane à la distillation sèche, ou en faisant agir l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine. Liquide incolore, à reflets chatoyants bleus, d'une densité de 0,940 et d'une odeur caractéristique.

2. Résine du copahu. C<sup>40</sup>H<sup>30</sup>O<sup>4</sup>. On extrait par incision de plu-

# **RÉSINES.**

sieurs espèces de *Copahifera* du Brésil, le *baume de copahu* qui est un liquide épais, limpide, jaune clair, ressemblant beaucoup à l'essence de térébenthine; il est constitué par une résine et par une huile volatile de la série  $C^{10}H^8$ .

La résine débarrassée par la distillation avec l'eau de l'huile qu'elle renferme, peut être obtenue en cristaux incolores, transparents, réguliers, lorsqu'on la dissout dans l'alcool ou dans l'ammoniaque caustique et qu'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. On obtient de semblables cristaux en faisant subir le même traitement au baume. Cette résine se combine aux bases. Néanmoins, les diverses espèces de baume paraissent contenir des résines un peu différentes ou altérées, car celles qu'on extrait de certains d'entre eux ne peuvent pas cristalliser.

3. Résine élémi. C<sup>4</sup>°H<sup>35</sup>O<sup>4</sup>. On l'extrait de plusieurs espèces d'Amyris dans les Indes orientales et occidentales. Jaune, transparente, molle, douée d'une odeur provenant d'un peu d'huile volatile. Elle contient une résine amorphe et une autre cristallisable et soluble seulement dans l'alcool bouillant. Ces deux résines sont isomères. La dernière ne peut être obtenue qu'en aiguilles cristallines déliées et ne s'unit pas aux bases, mais elle absorbe l'eau de l'air et de l'alcool et devient amorphe. On la trouve aussi dans la résine animée et dans celle d'euphorbe.

4. Bétuline.  $C^{*0}H^{3}O^{3}$ . On l'extrait de l'écorce du bouleau; elle apparaît comme une végétation laineuse à la surface de l'écorce, lorsqu'on chauffe peu à peu cette dernière. On l'obtient de la manière la plus avantageuse en faisant bouillir l'écorce extérieure avec de l'eau, la desséchant et la faisant bouillir avec de l'alcool, où la bétuline cristallise en mamelons. Incolore, fusible à 200°, d'une odeur analogue à celle de l'écorce, sublimable dans un courant d'air.

5. Lactucone, C<sup>40</sup>H<sup>32</sup>O<sup>3</sup>, dans le suc du Lactuca virosa. Prismes déliés, incolores, se prenant en une masse amorphe par le refroidissement; très-analogue à la bétuline.

6. Copal. De différentes sources, d'Afrique, des Indes orientales, etc. Grands morceaux jaunâtres ou jaunes, opaques à l'extérieur, transparents dans la cassure, emprisonnant quelquefois des insectes; durs, cassants, plus lourds que l'eau. Fusibles, mais en se décomposant. Insolubles dans l'alcool, se gonflant dans l'éther où ils ne tardent pas à se

### RÉSINES.

dissoudre; solubles dans la potasse caustique. Il y a d'ailleurs différentes sortes de copal; elles sont constituées par plusieurs résines trèsdifficiles à séparer.

7. Résine Dammar dans l'Agathis loranthifolia, arbre des Moluques analogue aux pins. Elle ressemble beaucoup au copal, mais elle est fusible sans décomposition et soluble dans l'alcool chaud.

8. Mastic. Extrait en Grèce du Pistacia lentiscus. Petits grains sphériques, jaunâtres, transparents, d'une saveur et d'une odeur faiblement aromatiques. Il est composé de deux résines, de solubilité différente dans l'alcool hydraté.

9. Oliban (encens). Provient du Boswellia, arbre de l'Abyssinie. Grains en forme de gouttes sphériques, jaune pâle, transparents, solubles en grande partie dans l'alcool, fusibles avec décomposition en répandant un parfum balsamique.

10. Sandaraque. Extrait du Thuya articulata de la Barbarie. Petits grains jaune pâle, transparents, cassants, très-fusibles, solubles dans l'alcool. Elle se compose de trois résines.

11. Gomme laque. Elle résulte de la piqûre d'un insecte sur les rameaux de certains arbres des Indes occidentales. Celle qui tient encore aux rameaux porte, dans le commerce, le nom de gomme laque en bâtons, celle qui en est séparée porte celui de gomme en grains; et celle qui est fondue et purifiée se nomme gomme en tablettes; cette dernière constitue des morceaux minces, cassants, bruns et transparents. La gomme laque contient encore plusieurs éléments de l'insecte qui l'a produite, entre autres de la graisse et une matière colorante. Elle se compose, à ce qu'il paraît, de cinq résines différentes dont une seule est cristallisable.

12. Benjoin. Extrait du Styrax benjoin, arbre de Sumatra. Grands morceaux cassants, qui brisés paraissent formés de petits fragments blancs et brunâtres soudés ensemble. Il a une odeur agréable de vanille. Lorsqu'on le fond, il laisse dégager des vapeurs d'acide benzoïque, dont il renferme à peu près 18 p. 0/0. Il se compose de trois résines.

13. Guayac. Extrait du Guyacum officinale, arbre des Indes occidentales. Grands morceaux transparents et cassants, gris bleuâtre extérieurement, à cassure brune. Sa poudre devient verte au contact de l'air ou de l'eau chlorée; sa solution alcoolique est colorée en bleu foncé par l'acide nitreux.

#### CAOUTCHOUC.

14. Résine de Xanthorhoea. Extrait du Xanthorhoea arborea de la Nouvelle-Hollande. Résine d'un très-beau jaune, caractérisée par la quantité d'acide picrique qu'elle donne, lorsqu'on l'oxyde avec l'acide nitrique, et par celle d'acide phénylique qu'elle produit lorsqu'on la distille.

15. Sang-Dragon. Extrait de plusieurs arbres des Indes occidentales. Petits morceaux opaques brun foncé ; rouge de sang, lorsqu'ils sont pulvérisés ; solubles dans l'alcool qu'ils colorent en rouge. Il contient un peu d'acide benzoïque. Il donne du toluol lorsqu'on le distille.

16. Succin. C'est une résine qu'on trouve dans les lignites des terrains antédiluviens. Incolore, le plus souvent jaune ou brun, transparent, dur, renfermant ordinairement des insectes. Fusible en se décomposant et en abandonnant l'acide succinique qu'il contient et qui se volatilise. Outre ce dernier corps, il contient encore des traces d'une huile volatile et deux résines solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il est composé, en majeure partie, d'une substance qui est probablement une résine altérée, insoluble dans les huiles grasses, dans les huiles essentielles, dans l'alcool, ainsi que dans les alcalis caustiques.

# CAOUTCHOUC.

Il s'écoule sous forme de suc laiteux, des incisions faites à certains arbres de l'Amérique du Sud, un suc qui, desséché, donne le caoutchouc. Ce suc laiteux renferme de l'albumine, qui tient en suspension le caoutchouc avec lequel elle forme une espèce d'émulsion. Lorsqu'on chauffe cette émulsion, l'albumine se coagule et les globules de caoutchouc s'agglomèrent en une seule masse. Le caoutchouc pur, qu'on ne trouve pas dans le commerce, est transparent et incolore. Sa propriété la plus caractéristique est son élasticité. Il n'est pas fusible sans altération. Il est insoluble dans l'alcool, et soluble dans l'éther, dans le sulfide carbonique et dans quelques huiles volatiles. Il est insoluble dans la potasse caustique. Il ne renferme pas d'oxygène et la distillation sèche le transforme presque instantanément en un mélange de carbures hydriques liquides.

La gutta-percha est un corps tout à fait analogue au caoutchouc et qui provient de plusieurs espèces d'Isonandra de Madras. Elle est solide



#### BAUMES.

à la température ordinaire, à peine élastique; mais chauffée, elle devient molle et élastique.

# **GOMMES RÉSINES.**

Elles sont importantes par leur emploi en médecine. Ce sont, en général, des mélanges de résines particulières, et souvent aussi de caoutchouc avec des matières protéiques, des gommes et des huiles volatiles. Elles s'écoulent sous forme de sucs laiteux ou d'émulsions qui tiennent en dissolution la gomme et les matières protéiques, en suspension seulement les huiles volatiles et les résines et qui renferment souvent encore beaucoup d'autres corps. A cette classe appartiennent la gomme ammoniaque, l'assa fætida, la gomme d'euphorbe, le galbanum, la gomme gutte, la myrrhe, la gomme d'opium, etc. Leur étude plus approfondie est du domaine de la pharmacologie.

#### BAUMES.

On comprend sous ce nom des liquides odorants, tenaces, épais, qu'on extrait ou qui coulent des rameaux ou des troncs de certains arbres. Ce sont, ou des dissolutions de résines dans des huiles essentielles ou des mélanges de substances analogues. Les baumes sont :

La térébenthine (V. p. 370).

Le BAUME DU CANADA de l'Abies balsamea.

Le BAUME DE COPAHU (V. p. 381).

Le STYRAX. Ce dernier est un liquide épais, trouble, gris, d'une odeur aromatique. On l'extrait dans plusieurs îles de Turquie en exprimant à chaud l'écorce du Styrax officinalis.

Il contient, outre une résine encore peu connue, le styrol, le métastyrol, la styracine et de l'acide cinnamique.

Styrol, C<sup>16</sup>H<sup>8</sup>. On l'obtient en distillant le styrax avec de l'eau, ou mieux avec de l'eau additionnée de carbonate sodique qui s'empare de l'acide cinnamique (Cf. p. 314). On l'obtient aussi en distillant le cinnamate cuivrique.

Liquide incolore, très-mobile, très-réfringent, d'une odeur aromatique; p. s. 0,924. Insoluble dans l'eau; il entre en ébullition à 146°.

25

# BAUMES.

Au bout d'un temps assez long, même hors du contact de l'air, il s'épaissit et se transforme, sans changer de composition quantitative, en métastyrol, subtance solide, amorphe, transparente, inodore, qui repasse par la distillation à l'état de styrol liquide. Il subit très-rapidement cette transformation, lorsqu'on le chauffe, en vase clos, jusqu'à 200°. Il forme directement avec le brome un composé cristallisé et avec le chlore un composé liquide,  $C^{16}H^8Gl^2$ .

Styracine,  $C^{s} {}^{6}H^{1} {}^{6}O^{4}$ . C'est la masse résineuse brune, qu'on obtient comme résidu dans la préparation du styrol et dans celle de l'acide cinnamique. On la lave à l'alcool froid, puis on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, dans lequel la styracine cristallise. Prismes déliés, groupés en mamelons, incolores, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, fusibles à + 50°. Chauffée avec de la lessive de potasse, la styracine se décompose en acide cinnamique et en styrone.

Styrone, C<sup>18</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>. Il faut la considérer comme l'alcool de l'acide cinnamique = C<sup>18</sup>H<sup>9</sup>O.H. Elle distille avec l'eau sous forme d'huile qui se prend bientôt en aiguilles cristallines. Elle a une odeur agréable, fond à 33° et se transforme par l'oxydation en acide cinnamique.

BAUME DU PÉROU. Liquide épais, jaune pâle ou plus ordinairement rouge brun, d'une odeur de vanille. On l'extrait au Mexique et au Pérou en faisant macérer, ou bouillir avec de l'eau, l'écorce et les branches du *Myroxylon peruiferum*; on la trouve plus rarement s'écoulant spontanément des branches ou de l'écorce de cet arbre. Il contient, à ce qu'il paraît, les mêmes corps que le styrax.

BAUME DE TOLU. Extrait du Myroxylon toluiferum de l'Amérique du Sud. C'est un liquide jaune, épais, visqueux, d'une odeur trèsagréable. Il renferme les mêmes éléments que les deux précédents, mais principalement plusieurs résines.

Toluol, C'4H<sup>8</sup>. On l'obtient par la distillation du baume de tolu et par celle d'autres résines. L'esprit de bois brut en renferme aussi, et l'acide toluique distillé avec de la chaux en produit également (V. p. 373). Il y en a de grandes quantités dans les huiles volatiles provenant de la distillation de la houille, dont on peut le séparer à l'aide de l'acide sulfurique concentré. Liquide incolore, mobile, d'une odeur analogue à celle de la benzine; p. s. 0,87; entrant en ébullition à 110°; sa vapeur a une densité de 3,25. Parmi les nombreux produits qu'on



peut préparer avec le toluol, le plus remarquable est la toluidine, base organique que l'on extrait de la nitrotoluène.

Nitrotoluène, C'4H'ON. On l'obtient en dissolvant le toluol dans l'acide nitrique fumant et on la sépare de cette dissolution en y ajoutant de l'eau. Huile incolore, d'une odeur d'essence d'amandes amères; p. s. 1,18; entrant en ébullition à 225°.

Toluidine, C'4H°N. On la prépare en distillant la nitrotoluène avec du sulfhydrate potassique. Cristaux incolores, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante; fusible à 40°; entrant en ébullition à 198°; peu soluble dans l'eau. Elle forme avec les acides des sels cristallisables.

# XII. Amygdaline.

# C40H27NO22.

**Etat naturel.** — Dans les amandes amères, dans les feuilles et dans les fruits du *Prunus lauro-cerasus*, dans les fleurs, l'écorce et les noyaux du *Prunus padus*; dans l'écorce, les jeunes pousses et les feuilles du *Sorbus aucuparia*; dans les noyaux des cerises, des abricots, des pêches, et dans beaucoup d'autres espèces d'amygdalées et de pomacées.

Extraction. — Après avoir exprimé la plus grande partie de l'huile fixe contenue dans les amandes pulvérisées, on fait bouillir la masse à plusieurs reprises avec de l'alcool qu'on renouvelle; on filtre chaque fois le liquide bouillant, on mélange ces solutions et on les distille aux trois quarts environ. Après un repos de quelques jours dans un lieu froid, l'amygdaline se sépare alors du résidu, sous forme de cristaux étoilés. On la sépare d'avec l'huile fixe qu'elle contient, en la traitant par l'éther et en la faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool.

**Propriétés.** — Cristallisée dans l'alcool, l'amygdaline se présente sous forme d'écailles cristallines, incolores, très-déliées, d'un éclat nacré, inodores, et d'une saveur faiblement amère. Elle est très-soluble dans l'eau, dans laquelle elle cristallise en grands prismes transparents, contenant 6 éq. d'eau. Elle est fixe.

Acide amygdalique,  $\dot{H} + C^{*\circ}H^{2\circ}O^{24}$ . L'amygdaline, soumise à l'ébullition avec une dissolution d'hydrate potassique ou barytique, se décompose en ammoniaque et en acide amygdalique qui reste uni à la base. Masse incristallisable, déliquescente et acide.

Essence d'amandes amères, C<sup>14</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup>. Si l'on dissout l'amygdaline dans l'eau et qu'on la mélange avec une dissolution d'albumine d'amandes douces ou amères (*émulsine*, synaptase), par suite de l'action encore inexpliquée de cette albumine, elle est transformée en sucre, en une huile volatile, l'essence d'amendes amères, et en acide prussique qui reste en dissolution dans l'essence. L'albumine coagulée ne possède pas cette propriété.

Si l'on distille avec de l'eau des amandes amères ou tout autre partie d'une plante renfermant de l'amygdaline, la même transformation se produit; l'huile tenant en dissolution de l'acide prussique passe avec l'eau, dans laquelle elle reste en partie dissoute (eau d'amandes amères ou de laurier cerise); mais la plus grande partie tombe au fond du vase.

Cette essence est incolore ou, si elle est préparée depuis longtemps, jaune d'or; elle a une odeur agréable et forte d'amandes amères; elle est, de plus, très-vénéneuse, en raison de l'acide prussique qu'elle contient. En la secouant, puis la distillant avec un mélange de chlorure ferreux, d'hydrate potassique et d'eau, à l'abri du contact de l'air, on peut la rendré exempte d'acide prussique.

L'essence pure, débarrassée de l'acide prussique est incolore, trèsréfringente, très-fluide, d'une odeur caractéristique d'amandes amères et d'une saveur brûlante ; p. s. 1,043 ; entrant en ébulition à + 180°; combustible, soluble dans 30 p. d'eau, pouvant se mélanger à l'alcool et à l'éther. Non vénéneuse.

Cette essence, que l'on peut considérer comme l'aldéhyde de l'acide benzoïque,  $= C^{14}H^5O.\dot{H}$ , est remarquable par la nombreuse série de transformations auxquelles elle peut donner lieu. Nous n'étudierons ici que quelques-uns de ces dérivés.

1. Exposée au contact de l'air, l'essence d'amandes amères absorbe de l'oxygène et se transforme entièrement en acide benzoïque cristallisé  $= \dot{H} + C^{14} H^5 O^5$ .

2. Le chlore gazeux qu'on y fait passer est absorbé, et il y a forma-



tion de chloride hydrique avec dégagement de chaleur. Le produit saturé et débarrassé de l'acide est un corps oléagineux, incolore et d'une odeur très-pénétrante  $= C^{14}H^5O^2GI$  (1). Il se transforme au contact de l'eau, en acide benzoïque et en chloride hydrique; au contact de l'ammoniaque, il se décompose avec un fort dégagement de chaleur, en sel ammoniac et en benzamide (V. p. 309).

3. Si l'on distille cette essence chlorée avec de l'iodure, du cyanure ou du sulfure potassiques, on obtient des composés volatils où le chlore est remplacé par l'iode, le cyanogène ou le soufre, et qui se comportent comme le composé chloré. Le brome agit directement sur l'essence pure de la même manière que le chlore.

Cette manière de se comporter de l'essence d'amandes amères, a donné lieu d'admettre pour elle un radical composé de trois corps, le *bensoile* =  $C^{14}H^5O^2$ . Dans cette hypothèse, l'essence d'amandes amères est la combinaison du benzoïle avec l'hydrogène, l'acide benzoïque est sa combinaison avec l'oxygène ou acide benzoïlique; l'essence chlorée devient alors le chloride benzoïlique, etc., comme le montre le tableau suivant :

Benzoïle	$= \mathbf{C}^{14\mathbf{H}^{5}\mathbf{O}^{2}}.$
Hydr <b>ie</b> benzoïlique	$= \mathbf{C}^{1} \mathbf{H}^{5} \mathbf{O}^{2} + \mathbf{H}.$
Acide benzoïlique	$= C^{14} \mathbf{H}^5 0^2 + 0.$
Chlorure benzoïlique	$= C^{1} H^{5} O^{2} + C I.$
Cyanure benzoïlique	$= C^{14}H^5O^2 + Gy.$
Sulfure benzoïlique	$= C^{14} H^5 0^2 + S.$
Amydure benzoïlique	$= C^{\prime 4} H^{5} O^{2} + N H^{2}.$

Acide formobenzoilique,  $\dot{H} + C^{16}H^7O^5$ . Acide formique copulé avec l'essence d'amandes amères =  $(C^2HO^5) + C^{14}H^6O^2$ . On l'obtient en mélangeant une solution aqueuse d'essence d'amandes amères contenant de l'acide prussique, avec du chloride hydrique et en concentrant doucement la liqueur; il se forme alors de l'ammoniaque et de l'acide

(1) Il se produit en même temps que du chloroxyde phosphorique et du chloride hydrique dans la distillation de l'acide benzoïque avec le chloride phosphorique (Cf. p. 309). — D'après un autre point de vue, on peut considérer ce corps comme ayant pour formule  $2(C^{14}H^5O^3) + C^{14}H^5Gl^3$ .

389

Jar

formique aux dépens de l'acide prussique; l'ammoniaque s'unit au chloride hydrique, et l'acide formique à l'essence d'amandes amères pour former de l'acide formobenzoïlique. On l'obtient encore en chauffant de l'amygdaline avec du chloride hydrique concentré; il se produit, dans ce cas, du sel ammoniac et une matière ulmique brune. On sépare l'acide formobenzoïlique d'avec le sel ammoniac au moyen de l'éther. Il cristallise bien, il est très-soluble et très-acide. Si l'on chauffe sa dissolution avec de l'hyperoxyde manganique, il est transformé en acide carbonique, en eau et en essence d'amandes amères.

On peut considérer l'amygdaline comme un composé copulé de 1 éq. d'essence d'amandes amères, 1 éq. de cyanide hydrique et 2 éq. de sucre, et l'acide amygdalique comme formé d'acide formique copulé avec 1 éq. d'essence d'amandes amères et 2 éq. de sucre (1).

Hydrure sulfobenzoïlique, C<sup>1</sup>  ${}^{4}$ H<sup>6</sup>S<sup>2</sup>. Il se produit et se sépare lorsqu'on mélange une dissolution alcoolique chaude d'essence d'amandes amères avec du sulfure ammonique. Poudre blanche, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; fusible à 90°.

Stilbène, C<sup>14</sup>H<sup>6</sup>. On l'obtient avec d'autres produits par la distillation de l'hydrure sulfobenzoïlique. Il cristallise en tables rhomboïdales, incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles sans décomposition et volatiles. Chauffé avec une dissolution d'acide chromique, le stilbène s'oxyde et passe à l'état d'essences d'amandes amères.

Hydrobenzamide,  $C^{42}H^{18}N^2$ . On l'obtient pas l'action prolongée de l'ammoniaque liquide sur l'essence d'amandes amères. Octaèdres incolores, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 110°. L'hydrobenzamide est surtout remarquable en ce qu'elle sert de matière première pour la production de deux bases organiques, l'amarine et la lophine.

Amarine (pycramine),  $C^{42}H^{18}N^2$ , isomère de l'hydrobenzamide. On l'obtient en chauffant ce dernier corps avec une lessive de potasse caustique, qui transforme sans la dissoudre l'hydrobenzamide en amarine

Digitized by Google

(1) L'amygdaline pourrait aussi être considérée comme  $C^{14}H^{3}Gy + 2C^{12}H^{10}O^{10} + 2HO.$ 

qui ressemble à une résine fondue. L'amarine cristallise dans l'alcool en prismes incolores; fusible à 100°; elle forme avec les acides des sels cristallisables peu solubles.

Lophine,  $C^{46}H^{17}N^2$ . On l'obtient conjointement avec d'autres produits dans la distillation de l'hydrobenzamide. On la débarrasse des produits qui ont pris naissance en même temps qu'elle, en la traitant par l'éther, puis la dissolvant dans une solution chaude de potasse à l'alcool; elle cristallise alors en prismes incolores, déliés, insolubles dans l'eau, fusibles à 260°, et susceptibles d'être distillés sans subir de décomposition. Ses sels sont à peine solubles dans l'eau et cristallisables dans l'alcool.

Benzoïne, C<sup>28</sup>H<sup>12</sup>O<sup>4</sup>. Isomère de l'essence d'amandes amères. On la prépare en mélangeant cette essence contenant de l'acide prussique avec une solution alcoolique concentrée d'hydrate potassique, ou en mélant l'essence exempte d'acide prussique à une dissolution alcoolique de cyanure potassique; dans les deux cas, la benzoïne se sépare sous forme de cristaux. Prismes incolores et inodores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 120°.

Benzile, C<sup>28</sup>H<sup>10</sup>O<sup>4</sup>. Isomère de l'oxyde benzoïlique (p. 310). On le prépare à l'aide de la benzoïne en fondant cette dernière dans du chlore gazeux. Il cristallise dans l'alcool et dans l'éther en grands prismes inodores, insipides, insolubles dans l'eau et fusibles à 90°.

Acide benzilique,  $\mathbf{H} + C^{2*}\mathbf{H}^{1}\mathbf{0}^{5}$ . On l'obtient en dissolvant le benzile dans une solution alcoolique concentrée d'hydrate potassique et en chauffant, jusqu'à l'ébullition, la dissolution qui possède au commencement une couleur violette. Après la sursaturation de la liqueur avec le chloride hydrique, l'acide benzilique se sépare sous forme de longs prismes brillants. Il fond à 120°, est très-peu soluble dans l'eau froide, mais au contraire très-soluble dans l'eau chaude. Il se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge carmin foncé.

Benzimide, C<sup>2</sup><sup>8</sup>H<sup>1</sup>'NO<sup>4</sup>. Elle se produit spontanément dans l'essence d'amandes amères non rectifiée, et surtout dans l'eau d'amandes amères, où elle se dépose en partie en flocons cristallins et déliés, et en partie sous forme d'une masse jaunâtre, résineuse, mélangée d'essence et de benzoïne. Elle cristallise en prismes incolores très-déliés ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à

### SALICINE.

167° et peut être sublimée. Elle se dissout dans l'àcide sulfurique fumant, en le colorant en bleu foncé. Au contact d'une solution alcoolique d'hydrate potassique, elle se transforme en acide benzoïque et en ammoniaque.

### XIII. Salicine.

## C<sup>26</sup>H<sup>18</sup>O<sup>14</sup>.

**Etat naturel.** — Dans l'écorce et dans les feuilles de la plupart des saules et dans celles de quelques espèces de peuplier.

Extraction. — On fait bouillir avec de l'eau l'écorce concassée, on concentre la liqueur, puis on la chauffe jusqu'à décoloration, avec de la litharge qui en sépare la gomme, l'acide tannique, etc. — On traite la salieine dissoute et combinée à l'oxyde plombique, d'abord par l'acide sulfurique, puis par le sulfide hydrique ou le sulfure barytique qui précipitent le plomb; on filtre et l'on évapore jusqu'à cristallisation la solution de salicine.

**Propriétés.** — Petits prismes incolores, brillants, ou lamelles d'une saveur amère, fusibles à 120°, très-solubles dans l'eau chaude, à peine solubles dans l'eau froide. La salicine se dissout aussi dans l'alcool ainsi que dans l'acide sulfurique, cette dernière dissolution est rouge pourpre.

La salicine est, comme l'amygdaline, un composé copulé renfermant un corps qui, lorsqu'il se sépare, se présente à l'état de sucre de raisin.

Saligénine, C<sup>14</sup>H<sup>\*</sup>O<sup>\*</sup>. Si l'on fait digérer la salicine avec une dissolution des matières protéiques contenues dans les amandes, ce corps se décompose en sucre et en saligénine ; celle-ci peut être extraite par l'éther du mélange préalablement évaporé. La saligénine cristallise en tables rhomboïdales, d'un aspect nacré; elle est soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther ; elle est fusible. Le chlorure ferrique colore sa dissolution en bleu foncé.

Mélangée à du noir de platine, humectée et exposée à l'air ou chauffée avec une dissolution d'acide chromique, la saligénine se transforme en acide salycileux, qu'on peut préparer ainsi directement à l'aide de la salicine (V. p. 311).

### 392

#### PHLORIZINE.

Salyrétine, C<sup>14</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup>, isomère de l'essence d'amandes amères. On la prépare en chauffant une solution de saligénine avec de l'acide sulfurique ou du chloride hydrique dilués; elle se sépare alors sous forme d'une masse résineuse. On l'obtient directement de la salicine par le même procédé, mais dans ce dernier cas, il y a production simultanée de sucre. Masse amorphe, jaunissant facilement, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

## XIV. Populine.

 $C_{40}H^{22}O^{16} + 4$  aq.

**Etat naturel.** — Dans l'écorce et dans les feuilles du tremble, *Populus tremula*, d'où on l'extrait de la même manière que la salicine.

**Propriétés.**— Petits prismes incolores, d'une saveur douceâtre, peu solubles dans l'eau, se dissolvant, au contraire, très-bien dans l'alcool. Lorsqu'on fait bouillir la populine avec un alcali, et préférablement avec de l'eau de baryte, elle se transforme en acide benzoïque et en salicine.

# XV. Phlorizine.

# $C_{42}H^{24}O^{20} + 4$ aq.

**Etat naturel.** — Dans l'écorce des racines fraîches de pommier, de poirier, de cerisier et de prunier, d'où on l'extrait par l'ébullition avec l'alcool. On la purifie comme la salicine.

**Propriétés.** — Prismes déliés, d'un éclat soyeux, très-solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide, doués d'une saveur amère.

Chauffée avec les acides étendus, la phlorizine se décompose en sucre de raisin et en phlorétine.

*Phlorétine*,  $C^{30}H^{14}O^{10}$ . Elle se sépare par le refroidissement sous forme de tablettes cristallines. Elle est très-soluble dans l'alcool.

La dissolution de la phlorizine dans l'ammoniaque prend une couleur violet foncé au contact de l'air, en même temps qu'il s'y forme de la

### ESSENCES SULFURÉES DES CRUCIFÈRES.

·394

Phlorizéine, C<sup>42</sup>H<sup>30</sup>N<sup>2</sup>O<sup>26</sup>. La dissolution de la phlorizéine est colorée en rouge par les acides.

# XVI. Esculine.

# C42H24O26.

**Etat naturel.** — Dans l'écorce de l'*Esculus hippocastanum* et dans celle de plusieurs autres arbres.

**Extraction.** — On fait bouillir avec de l'eau de l'écorce de marronnier coupée en morceaux; on traite le liquide obtenu par l'acétate plombique qui précipite tous les corps qu'il contient à l'exception de l'esculine; après avoir séparé le précipité par le filtre, on débarrasse la liqueur de l'excès de plomb qu'elle renferme; à l'aide du sulfide hydrique, on évapore ensuite à consistance sirupeuse et l'esculine cristallise peu à peu.

**Propriétés.** — Prismes déliés, incolores, d'une saveur faiblement amère, peu solubles dans l'eau froide. Sa dissolution, même très-étendue, a des reflets bleu clair par réflexion; les acides font disparaître ces reflets, qui reparaissent sous l'influence des alcalis. Peu soluble dans l'alcool. Traitée par les acides étendus, elle se transforme en sucre et en esculétine.

Esculétine, C<sup>1</sup><sup>8</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup> + 2H. Si l'on fait digérer de l'esculine avec de l'acide sulfurique étendu, elle s'y dissout en colorant la solution en jaune, ce qui permet à l'esculétine de se séparer sous forme de eristaux. Lorsqu'on a saturé l'eau-mère par le carbonate barytique, on y trouve du sucre. L'esculétine constitue des aiguilles et des lamelles incolores et déliées; elle est très-peu soluble dans l'eau, peu soluble également dans l'alcool, mais en revanche, les alcalis la dissolvent trèsbien; cette dernière solution est jaune.

# XVII. Essences sulfurées des crucifères.

Certaines plantes et notamment les crucifères renferment des corps organiques sulfurés, encore peu connus par eux-mêmes, mais qui se comportent comme l'amygdaline et se transforment en d'autres produits sous l'influence des matières protéiques contenues dans ces mêmes plantes. Ces corps consistent surtout en huiles volatiles qu'on obtient en distillant avec de l'eau les plantes ou les parties des plantes qui en renferment. Elles sont caractérisées par leur odeur forte, pénétrante, par le soufre qu'elles contiennent et par leur propriété vésicante. Les plus remarquables, et les mieux étudiées des huiles volatiles de cette série, sont l'essence d'ail et celle de moutarde.

### 1. ESSENCE D'AIL.

Par la distillation de l'ail (bulbe de l'Allium sativum) avec l'eau on obtient une huile dense, jaune, d'une odeur repoussante (1), qui est un mélange de divers produits altérés par la distillation prolongée au contact de l'air, mais qui renferme comme élément principal une huile volatile, sulfurée et non oxygénée qu'on peut considérer comme le composé sulfuré du radical,  $C/H^{s}$ , l'allyle.

Sulfure allylique, C<sup>•</sup>H<sup>5</sup>S, ou essence d'ail pure. C'est un liquide incolore, très-réfringent, d'une forte odeur d'ail, volatil et plus léger que l'eau. Il renferme 28 p. 0/0 de soufre.

Oxyde allylique, C°H<sup>5</sup>O. Il constitue un des éléments de l'essence d'ail brute. Si l'on verse goutte à goutte l'essence brute dans une solution alcoolique chaude de nitrate argentique, il se produit du sulfure argentique et un composé qui cristallise en lamelles incolores qui a pour formule C°H<sup>5</sup>O.ÀgN, et qui, dissous dans l'ammoniaque, met en liberté l'oxyde allylique. Ce corps est un liquide incolore, d'une odeur forte; il est très-altérable à l'air.

### 2. ESSENCE DE MOUTARDE.

Lorsqu'on fait digérer avec de l'eau et qu'on distille ensuite des graines de moutarde noire (du *Sinapis nigra*), préalablement débarrassées par expression de la plus grande partie possible de l'huile grasse qu'elles

<sup>(1) 50</sup> kilog. d'ail donnent de 90 à 120 grammes d'essence.

### ESSENCE DE MOUTARDE.

contiennent, on obtient l'essence de moutarde qui distille avec l'eau et provient, à ce qu'il paraît, de la décomposition d'un acide sulfuré et nitrogéné, l'acide myronique qui doit exister dans les graines de moutarde combiné à la potasse et qui est, du reste, assez peu connu.

L'essence de moutarde pure est incolore, d'une odeur excessivement forte ; elle produit promptement des ampoules sur la peau ; p. s. 1,010. Elle entre en ébullition à 148° et brûle en dégageant une odeur d'acide sulfureux. Peu soluble dans l'eau. Elle a pour composition C<sup>\*</sup>H<sup>5</sup>NS<sup>2</sup> et renferme 32 p. 0/0 de soufre.

On peut la considérer comme du sulfocyanure allylique =  $C^{e}H^{5}$  +  $C^{2}NS^{2}$ , et sa manière de se comporter justifie en réalité cette hypothèse. En effet, si on la chauffe avec du sulfure potassique au delà de son point de fusion, elle se transforme en essence d'ail (*sulfure allylique*), en même temps qu'il se produit du sulfocyanure potassique; si, d'un autre côté, on distille de l'essence d'ail sur du sulfocyanure potassique, on obtient de l'essence de moutarde et du sulfure potassique. Mais si l'on chauffe pendant longtemps jusqu'à 120°, de l'essence de moutarde avec un mélange de chaux et de soude, l'essence se transforme en oxyde allylique en même temps qu'il se forme du sulfocyanure sodique.

Thiosinnamine, C<sup>\*</sup>H<sup>\*</sup>N<sup>2</sup>S<sup>2</sup>. Base organique sulfurée qui résulte de la combinaison de l'essence de moutarde avec l'ammoniaque. L'essence de moutarde abandonnée pendant longtemps au contact de l'ammoniaque caustique, se transforme en thiosinnamine cristallisée. Prismes incolores, inodores, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et fusibles à 70°.

Sinnamine, C\*H\*N<sup>2</sup>. Base organique qu'on obtient en même temps que de l'eau et un sulfure métallique lorsqu'on triture ensemble de la thiosinnamine, de l'eau et de l'oxyde mercurique ou de l'oxyde plombique hydraté. Elle cristallise, mais seulement au bout d'un temps assez long, en prismes incolores, inodores, d'une saveur amère et très-solubles dans l'eau. Elle a une réaction fortement alcaline, déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux et précipite les sels cuivriques et plombiques.

Sinapoline, C<sup>14</sup>H<sup>12</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>. Base organique, qu'on obtient, avec formation d'acide carbonique et d'un sulfure métallique, lorsqu'on fait digérer l'essence de moutarde avec l'eau et un oxyde basique,

### 396

l'oxyde plombique, par exemple. Elle cristallise en lamelles brillantes, alcalines, peu solubles dans l'eau froide et fusibles déjà dans l'eau chaude.

### **3. SULFOCYANHYDRATE SINAPIQUE.**

à

La moutarde blanche, semence du Sinapis alba, ne donne pas d'essence lorsqu'on la soumet à la distillation avec de l'eau, et l'on ne connaît pas la cause de l'âcreté du liquide provenant de la trituration de cette moutarde avec l'eau; mais ces semences renferment, comme élément essentiel, un corps sulfuré et nitrogéné, le sulfocyanhydrate sinapique.

Sulfocyanhydrate sinapique,  $C^{54}H^{25}N^2S^2O^{10}$ . On peut le considérer comme un composé copulé de sinapine avec le sulfocyanide hydrique  $= C^{52}H^{24}NO^{10}.C^2NS^2H.$ 

L'opération essentielle de sa préparation consiste à faire bouillir avec de l'alcool la graine de moutarde débarrassée, autant que possible, par la pression de l'huile grasse qu'elle renferme.

Masse cristalline très-volumineuse, incolore, constituée par des aiguilles déliées, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid, trèssoluble dans ce dernier liquide chaud, presque insoluble dans l'éther. Fusible à 130° en un liquide jaune ; non volatile. Les acides étendus ne semblent pas l'altérer à froid.

Sinapine, C<sup>3 2</sup>H<sup>26</sup>NO<sup>12</sup>. Chauffé avec les acides étendus, le sulfocyanhydrate sinapique se décompose en sulfocyanide hydrique et en une base, la sinapine. On obtient directement le sulfate de cette base cristallisé, en mélangeant avec de l'acide sulfurique une dissolution alcoolique chaude de sulfocyanhydrate sinapique. A l'aide de ce sulfate, on peu<sub>t</sub> préparer les autres sels et même isoler la base qui colore l'eau en jaune intense, mais qu'on n'a pu encore obtenir à l'état solide, en raison de son excessive altérabilité. Si l'on mélange les sels sinapiques avec du sulfocyanure potassique, la sinapine repasse à l'état de sulfocyanhydrate sinapique.

Acide sinapique,  $H^2 + C^{22}H^{10}O^{8}$ . Le sulfocyanhydrate sinapique se dissout avec une couleur jaune intense dans la lessive de potasse. Si l'on porte la dissolution à l'ébullition, il se produit du sulfocyanure potas-

### ACIDES TANNIQUES.

sique, de la sinkaline et de l'acide sinapique; on précipite ce dernier par le chloride hydrique. Il cristallise dans l'alcool en petits prismes. Sa dissolution dans les alcalis, exposée à l'air, passe promptement au rouge, au vert et au brun.

Sinkaline, C'<sup>o</sup>H'<sup>5</sup>NO<sup>3</sup>. Masse cristalline, déliquescente à l'air, alcaline; base plus énergique que la baryte. Elle absorbe promptement l'acide carbonique de l'air; la plupart de ses sels sont déliquescents. Le meilleur mode de préparation de ce corps consiste à faire bouillir le sulfocyanhydrate sinapique avec l'eau de baryte; il se précipite ainsi du sinapate barytique.

# XVIII. Acides tanniques.

# (TANNHNS.)

Sous le nom d'acides tanniques, on comprend une classe d'acides faibles très-répandus dans le règne végétal et qui présentent entre eux des relations étroites, aussi bien par leurs propriétés, que, selon toute vraisemblance, par leur constitution, qui pour quelques-uns n'est pas encore établie d'une manière positive. On sait seulement, relativement à la constitution de l'acide querci-tannique (tannin du chêne), que c'est un composé copulé renfermant un corps qui se transforme en sucre de raisin en se séparant de sa combinaison. En général, les acides tanniques sont caractérisés : par une saveur styptique, âpre ; par la propriété de former avec les sels de fer des composés verts ou noir bleuâtre, et par celle de tanner les peaux des animaux, c'est-à-dire, de les transformer en cuir. C'est sur ces deux dernières propriétés que reposent les applications importantes qu'on en fait à la teinturerie, à la fabrication de l'encre et à la préparation des cuirs ; c'est également aux tannins que beaucoup de plantes doivent leur vertu médicale. On ne sait pas encore au juste combien il y a d'espèces d'acides tanniques.

398

ł

#### ACIDE QUERCITANNIQUE.

### 1. ACIDE QUERCITANNIQUE.

(TANNIN, ACIDE TANNIQUE.)

### C<sup>+0</sup>H<sup>+8</sup>O<sup>26</sup>.

**Etat naturel.** — Dans les arbres du genre chêne, notamment dans l'écorce, mais surtout dans les *noix de Galle*, excroissances produites par la piqure d'un insecte sur les jeunes pousses du *Quercus infectoria*, et qui renferment plus de la moitié de leur poids d'acide tannique ; les noix de Galle venant de la Chine, et produites de la même manière, en contiennent davantage encore.

**Extraction.** — On fait passer lentement de l'éther ordinaire hydraté, et auquel on a ajouté  $\frac{1}{20}$  environ de son poids d'alcool, sur de la poudre de noix de Galle placée dans un vase haut, étroit et susceptible d'être fermé (*appareil à déplacement*). Il passe alors, avec l'excès d'éther ajouté, un liquide dense, jaunâtre, qui est une dissolution concentrée d'acide tannique presque pur dans de l'eau éthérée et qui ne se mêle pas avec l'excès d'éther employé. En évaporant doucement cette liqueur, on peut obtenir l'acide tannique sec.

**Propriétés.** — Masse incolore, tout à fait amorphe, d'une saveur purement astringente, inodore, très-soluble dans l'eau, douée d'une réaction acide. L'acide tannique précipite la dissolution des sels ferriques en noir bleuâtre; il est à son tour, complétement précipité de sa dissolution par une solution de gélatine et par les peaux des animaux (*tannage*). Il précipite, en outre, le plus grand nombre des bases organiques ainsi que la fécule et l'albumine. L'acide sulfurique et les autres acides en séparent des composés insolubles dans un excès de l'acide précipitant et solubles dans l'eau.

Les tannates sont amorphes et ne peuvent que difficilement s'obtenir à des degrés déterminés de saturation. Les solutions des tannates alcalins se colorent promptement à l'air en rouge et en brun; il y a absorption d'oxygène et destruction de l'acide. La dissolution d'acide tannique libre, exposée à l'air, subit la même transformation, en même temps qu'il se produit un corps ulmique brun.

### ACIDE QUERCITANNIQUE.

ACIDE GALLIQUE,  $H^2 + C^{14}H^6O^{10}$ . On le prépare :

1° En faisant bouillir avec du chloride hydrique une dissolution d'acide tannique ou de l'extrait de noix de Galle; il y a en même temps production de glucose.

2° En portant à l'ébullition une dissolution, non encore altérée par l'air, d'acide tannique dans un alcali. Il se produit également du sucre, mais il est détruit immédiatement.

3° Par la fermentation, à la faveur d'un ferment naturel que renferment les noix de Galle. Dans ce but, on abandonne à lui-même pendant l'été, et durant des semaines entières, un extrait aqueux de noix de Galle ou bien des noix de Galle pulvérisées et humectées avec de l'eau. On trouve également de l'acide gallique tout formé dans quelques plantes.

Prismes déliés, d'un éclat soyeux, d'une saveur faible et acidule; solubles dans 100 p. d'eau froide et dans 3 p. d'eau bouillante, trèssolubles dans l'alcool. Fusibles à 200° environ. La solution d'acide gallique ne précipite pas la gélatine de sa dissolution, mais avec les sels ferroso-ferriques elle donne le même précipité bleu noirâtre que l'acide tannique. Les dissolutions de gallates contenant un excès d'alcali absorbent rapidement l'oxygène de l'air et se colorent successivement en jaune, en vert, en bleu, en rouge et en brun, en même temps qu'il se produit une matière ulmique. Le chlore fait subir la même décomposition à l'acide gallique libre. Cet acide réduit les sels d'argent et le chlorure aurique.

ACIDE PYROGALLIQUE, C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>O<sup>6</sup>. L'acide gallique, chauffé au-dessus de 210°, perd de l'acide carbonique et de l'eau et se transforme en acide pyrogallique; on obtient aussi ce dernier acide en chauffant l'acide tannique, qui laisse pour résidu une masse charbonneuse. L'acide pyrogallique se sublime en écailles brillantes, incolores et en aiguilles d'une saveur amère et non acide; sa réaction n'est pas acide. Il est très-soluble dans l'eau. Mélangé avec les alcalis, il absorbe promptement l'oxygène de l'air et se transforme en une matière ulmique brune. Il donne avec les sels *ferreux* une coloration bleu noirâtre. Versé dans les dissolutions argentiques, auriques et mercuriques il réduit promptement l'or, l'argent et le mercure à l'état métallique.

ACIDE BLLAGIQUE,  $H + C^{14}H^2O^7$ . Il se produit également, à ce qu'il

400

Digitized by Google

### ACIDE CACHOUTANNIQUE.

paraît, aux dépens de l'acide quercitannique, et se dépose au bout d'un certain temps, sous forme de poudre jaune, d'un extrait concentré de noix de Galle abandonné à l'air; il est alors toujours mélangé d'acide gallique brut, produit par la décomposition spontanée de l'acide tannique. On peut l'en séparer par l'eau chaude, qui dissout l'acide gallique et laisse l'acide ellagique à l'état insoluble. Il constitue, de plus, l'élément principal des *bézoards*, calculs intestinaux de certaines gazelles de la Perse.

Poudre jaune pâle, cristalline, inodore, insipide, presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool, infusible, soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré et dans la potasse caustique, qu'elle colore en jaune intense; l'acide carbonique précipite de cette dernière dissolution de l'ellagate potassique neutre, cristallin et presque incolore. La même solution, abandonnée au contact de l'air, se colore rapidement en rouge sang et l'acide se détruit. Arrosé avec du chlorure ferrique, l'acide ellagique prend une couleur bleu foncé.

### 2. ACIDE CACHOUTANNIQUE.

(TANNIN DU CACHOU.)

C54H24O24.

**Etat naturel.** — Dans le cachou, masse brun clair ou brun foncé qui vient des Indes-Orientales, en partie extrait du *Mimosa catechu*, en partie du *Nauclea Gambir* et qui est presque exclusivement constituée par de l'acide tannique.

**Propriétés.** — Très-analogues à celles de l'acide quercitannique. Cependant avec les sels de fer il ne donne pas de précipité bleu noir, mais un précipité vert sale. On ne peut pas non plus le transformer en acide gallique.

ACIDE CACHOUTIQUE OU CATÉCHINE,  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{*4}\mathbf{H}^{\epsilon}\mathbf{O}^{\epsilon}$ . On le trouve dans le cachou et notamment, dans le cachou cubique du *Nauclea Gambir* où il semble se former aux dépens de l'acide tannique, de la même manière que l'acide gallique.

On fait macérer dans l'eau froide le cachou pulvérisé, on sépare par

26

# 402 ACIDE QUINOTANNIQUE.

filtration la solution tannique brune de la partie insoluble, on exprime cette dernière et on la dissout dans l'eau bouillante; l'acide cachoutique se sépare lentement par le refroidissement, mais ordinairement il n'est pas encore tout à fait incolore.

Masse incolore, constituée par des écailles cristallines entrelacées; presque insipide; fusible à 217°. Il faut plus de 1000 p. d'eau froide pour le dissoudre, tandis que 4 p. d'eau bouillante suffisent pour atteindre ce but. L'acide cachoutique devient rougeâtre, puis brun, au contact de l'air, ses sels subissent surtout très-vite cette modification. Il colore les sels ferriques en vert. Soumis à la distillation, il donne de l'acide pyrocachoutique,  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{1\,2}\mathbf{H}^{4}\mathbf{O}^{4}$ , qui se sublime comme l'acide pyrogallique.

### **3. ACIDE KINOTANNIQUE.**

(TANNIN DU KINO.)

**Etat naturel.** — Il constitue l'élément principal du kino, extrait cassant, brun noir, qu'on retire dans les Indes-Occidentales du *Coccoloba uvifera*, et dans l'Afrique du *Pterocarpus erinaceus*. L'acide tannique qu'il contient n'a pas encore été bien étudié; on ne le connaît jusqu'ici que coloré en rouge et non à l'état de pureté. Il colore les sels ferriques en vert noir.

### 4. ACIDE QUINOTANNIQUE.

(TANNIN DES QUINQUINAS.)

**Etat naturel.** — Dans l'écorce des diverses espèces de quinquina, en partie combiné aux bases qui s'y trouvent. On ne peut pas en extraire l'acide tannique à l'aide de l'éther.

L'acide quinotannique ressemble beaucoup à l'acide quercitannique; cependant, il précipite en vert ou en gris verdâtre les dissolutions des sels ferreux et ne peut pas donner d'acide gallique. Il faut considérer comme produit de décomposition de l'acide quinotannique, le *rouge cinchonique*, corps rouge brun, amorphe, qui existe dans l'écorce elle-

#### ACIDE CAFÉTANNIQUE.

nieque.

### 5. ACIDE MORINTANNIQUE.

(TANNIN DU MORUS TINCTORIA.)

### C54H24O30.

Etat naturel. — Dans le bois jaune du Morus tinctoria, d'où on l'extrait par l'ébullition avec l'eau.

Poudre jaune clair, cristalline, d'une saveur douceâtre et astringente, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cet acide donne dans les sels ferreux un précipité vert noir. Chauffé, il se transforme en *acide oxyphénique*, substance volatile, fusible, très-analogue à l'acide pyrogallique.

Acide morique, C<sup>14</sup>H<sup>o</sup>O<sup>8</sup>. C'est un second élement du bois jaune du Morus tinctoria. Si l'on fait bouillir le bois dans l'eau, il se sépare par le refroidissement de la décoction, un précipité qui, dissous dans l'alcool chaud et séparé de nouveau par l'eau, se présente sous l'aspect d'une poudre jaune cristalline. Cette poudre est du morate calciqué qu'on décompose par l'acide oxalique. L'acide morique est une poudre incolore, cristalline, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec les sels ferreux un précipité vert-olive et réduit les métaux nobles dans leurs dissolutions.

### 6. ACIDE CAFÉTANNIQUE.

#### (TANNIN DU CAFÉ.)

**Etai naturel.** — Dans les fèves de café et dans le thé du Paraguay (V. p. 328). Pour l'obtenir on fait bouillir le café avec de l'alcool, on précipite l'acide par l'acétate plombique et l'on décompose le précipité par le sulfide hydrique. Masse gommeuse, très-soluble dans l'eau. Il colore les sels ferreux en vert. Il prend rapidement une teinte verte, lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, au contact de l'air.

# 404 MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

Les fèves de café renferment aussi de l'acide caféique, qu'on peut extraire en reprenant par l'eau le café épuisé par l'alcool et précipitant la liqueur obtenue par l'acétate plombique basique. Masse amorphe.

On trouve en outre dans un grand nombre de plantes des acides tanniques dont on n'a pas exactement déterminé la nature ; tous sont caractérisés par une saveur âpre et astringente. On les rencontre, par exemple, dans l'écorce des hêtres, des châtaigniers, des sapins, des saules, des bouleaux, des aulnes, dans les racines de la tormentille, dans les rameaux du *Rhus coriaria* (Sumac), dans les feuilles de l'*Arbutus uva ursi*, dans les gousses des lentilles, dans le thé, etc.

# XIX. Matières colorantes des lichens.

Les lichens contiennent certains corps non nitrogénés, cristallisables, qui leur sont propres et dont un seul jusqu'à présent a été trouvé dans une plante qui n'appartient pas à la famille des lichens. La plupart de ces corps sont des acides faibles et se transforment si facilement en d'autres corps, qu'autrefois on n'obtenait guère, en croyant les extraire des lichens, que leurs produits de décomposition.

1. ACIDE ALPHA-ORSELLIQUE,  $C^{32}H^{14}O^{14}$ . On l'extrait d'une variété de *Rocella tinctoria*, venant de l'Amérique du Sud. Pour l'obtenir on fait bouillir le lichen avec un lait de chaux et on précipite ensuité l'acide par le chloride hydrique. Il cristallise dans l'alcool et dans l'éther en prismes incolores; il est presque insoluble dans l'eau. L'hypochlorite calcique le colore en rouge.

Acide orsellinique ou lécanorique,  $\mathbf{H} + \mathbf{C}^{16}\mathbf{H}^{2}\mathbf{O}^{7}$ . On l'obtient par l'ébullition prolongée d'une dissolution d'alpha-orsellate calcique, et c'est le produit de décomposition le plus commun des matières colorantes des lichens. Prismes incolores, acides et amers, solubles dans l'eau et dans l'alcoel. Il forme avec la chaux et la baryte des sels solubles.

Si l'on fait bouillir l'acide alpha-orsellique avec de l'alcool, on obtient un composé d'oxyde éthylique, cristallisé en prismes solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, l'éther orcellinique.

### MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

Orcine,  $C^{i}H^{s}O^{4} + 2$  aq. Si l'on chauffe l'acide orcellinique, ou si l'on fait bouillir pendant longtemps sa dissolution, il se décompose en acide carbonique et en orcine. Pour en préparer de grandes quantités, on fait bouillir une des variétés de *Rocella* ou de *Lecanora* avec un lait de chaux, on filtre, on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il soit réduit à un quart environ de son volume, on précipite la chaux par l'acide carbonique, on évapore de nouveau à consistance sirupeuse, on extrait ensuite l'orcine de ce sirop, à l'aide de l'alcool bouillant; puis on la fait cristalliser de nouveau dans l'éther anhydre.

Grands prismes incolores, d'une saveur douce; fusibles à 100° et volatils à 290°, sans décomposition; avec l'hypochlorite calcique elle se colore en rouge. Soumise à l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'air humide, l'orcine se transforme en une subtance brun foncé, l'orcéine, C<sup>14</sup>H<sup>7</sup>NO<sup>6</sup>, qui se dissout dans les alcalis en leur communiquant une magnifique couleur rouge et qu'on peut en séparer ensuite par l'acide acétique.

C'est sur cette réaction que repose l'emploi d'un grand nombre de lichens pour la préparation de très-belles matières tinctoriales, connues sous les noms d'Orseille, Cudbear, Persio. On obtient celles-ci en mélangeant les lichens incolores avec de la chaux et de l'urine en putréfaction et en exposant la masse à l'air pendant longtemps. On extrait de la même manière le tournesol du Lecanora tartarea.

2. ACIDE BÉTA-ORSELLIQUE, C<sup>3</sup><sup>4</sup>H<sup>16</sup>O<sup>15</sup>. Extrait d'une autre variété de *Roccella tinctoria*, venant du Cap. Cristaux incolores. Il se décompose, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, en acide orsellinique et en *Roccelline*, C<sup>18</sup>H<sup>8</sup>O<sup>7</sup>, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles déliées. La roccelline est insoluble dans l'eau. L'hypochlorite calcique lui communique une teinte d'un vert jaunâtre. Exposée à l'air et mise en contact avec de l'ammoniaque elle ne devient pas rouge.

3. ACIDE ERYTRIQUE, C<sup>4</sup>°H<sup>2</sup>2O<sup>2</sup>°. Il provient d'une variété de Rocella tinctoria (fuciformis) ou du Rocella Montagnei, dont on l'extrait comme les acides précédents. Prismes déliés, incolores, presque insolubles dans l'eau froide; solubles dans 240 p. d'eau bouillante; trèssolubles dans l'alcool et dans l'éther. L'hypochlorite calcique lui communique une teinte rouge-sang.

Picro-érythrine, C<sup>2</sup>\*H<sup>16</sup>O<sup>14</sup>. Si l'on fait bouillir pendant longtemps

### 406 MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

de l'acide érythrique avec de l'eau, surtout avec de l'eau additionnée de baryte, il se transforme en acide orsellinique et en picro-érythrine. Cette dernière substance est constituée par des crístaux incolores, amers et solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. L'hypochlorite calcique lui communique une teinte rouge-sang.

*Erythroglucine*, C<sup>\*</sup>H<sup>\*</sup>O<sup>\*</sup>. Par l'ébullition prolongée, la picro-érythrine se transforme en acide carbonique, en orcine et en érythroglucine qui forme de grands cristaux incolores, doués de l'éclat adaman tin, d'une faible saveur douce, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool et ne se colorant ni par l'ammoniaque ni par l'hypo chlorite calcique.

4. ACIDE EVERNIQUE,  $C^{34}H^{16}O^{14}$ . Dans l'*Evernia prunastri*. On l'extrait en faisant bouillir le lichen avec un lait de chaux et séparant l'acide par le chloride hydrique. Petits prismes jaunâtres, peu solubles dans l'eau même bouillante, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Acide éverninique, C<sup>1\*</sup>H<sup>1</sup><sup>o</sup>O<sup>\*</sup>. Par l'ébullition avec un alcali, l'acide évernique se transforme en acide orcellinique, ou en ses produits de décomposition et en acide éverninique, qui constitue des cristaux déliés, incolores, très-solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Ni l'hypochlorite calcique, ni l'ammoniaque ne le colorent en rouge.

5. ACIDE USNIQUE,  $C^{5*H^{1*}O^{1*}}$ . On le trouve dans beaucoup de lichens et notamment dans les diverses espèces d'Usnea, dont on l'extrait au moyen de l'éther. Prismes jaune de soufre, transparents, insipides, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 200°. Sa dissolution dans un excès d'alcali, exposée à l'air, devient rouge foncé, par la formation d'un nouveau produit. En le distillant on obtient un corps analogue à l'orcine, la béta-orcine, C<sup>16</sup>H<sup>19</sup>O<sup>4</sup>, qui cristallise en prismes carrés; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; elle a une saveur douce; elle est sublimable et se colore en rouge par l'ammoniaque, au contact de l'air.

6. ACIDE PARIETINIQUE (1), C<sup>10</sup>H<sup>4</sup>O<sup>3</sup>. Dans le Parmelia parietina et

<sup>(1)</sup> Ou acide chrysophanique, ou bien encore rhéine ou acide rhéique en raison de sa présence dans la rhubarbe, et dans la racine de différentes espèces de Rheum. La vertu médicale de cette racine semble tenir à des corps résineux qu'elle renferme, corps caractérisés par la belle couleur rouge qu'ils prennent en se dissolvant dans les alcalis.

407

dans la rhubarbe. Pour l'extraire on épuise le lichen avec une dissolution alcoolique faible d'hydrate potassique; on filtre la liqueur; on précipite l'acide pariétinique par l'acide acétique et on le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. On l'obtient plus difficilement pur à l'aide de la rhubarbe, qu'on doit de préférence épuiser par l'éther.

Prismes brillants, d'un beau jaune, inodores, insipides, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther qu'ils colorent en rouge jaunâtre; en partie sublimables. Soluble, avec une belle couleur orange, dans les alcalis, d'où il est précipité par les acides. Soluble sans décomposition à froid, dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide nitrique.

7. ACIDE CETRARIQUE,  $C^{3}$ 'H''O'<sup>5</sup>. Dans la mousse d'Islande (*Cetraria islandica*) qui lui doit son amertume. On ne peut l'obtenir que difficilement à l'état de pureté. Aiguilles blanches, très-déliées; d'une saveur très-amère; infusible et fixe; à peine soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Soluble dans les alcalis qu'il colore en jaune; mais cette dissolution, exposée à l'air, passe rapidement au brun et l'acide se détruit. Il subit très-rapidement la même transformation lors-qu'on le fait bouillir, au contact de l'air, avec de l'eau ou avec de l'alcool.

8. ACIDE ROCCELLIQUE,  $\dot{H} + C^{24}H^{22}O^5$ . Dans le Roccella tinctoria, d'où on l'extrait par l'ammoniaque. Prismes déliés, blancs, insipides; il est tout à fait insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible sans décomposition à 130°. — La mousse d'Islande renferme, outre l'acide cétrarique, un acide très-analogue à l'acide roccellique, l'acide lichenstéarique.

# XX. Matières colorantes de la garance.

La racine du *Rubia tinctorium* qui, moulue, constitue la garance, est une substance très-importante pour la teinturerie en raison des belles et solides couleurs noires, violettes, brunes et rouges qu'elle communique aux tissus. Cette racine renferme un corps particulier, l'acide rubérythrique,  $C^{32}H^{18}O^{18}$ , que les ferments transforment en sucre et

# 408 MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE.

en matière colorante. Dans la garance déjà ancienne, telle qu'on l'emploie pour confectionner les teintures, cette décomposion s'est déjà effectuée partiellement.

ACIDE RUBERTTHRIQUE,  $C^{32}H^{18}O^{18}$ . On l'obtient en faisant bouillir avec de l'eau des racines fraîches de garance, en séparant de la dissolution les autres principes qu'elle contient, à l'aide de l'acétate plombique neutre, précipitant l'acide rubérythrique de la dissolution filtrée par l'acétate plombique tri-basique, et décomposant le précipité par le sulfide hydrique. On le sépare enfin du sulfure plombique par l'alcool.

Prismes jaunes, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Il donne avec l'acétate plombique basique un précipité rouge. Par l'ébullition avec les acides étendus ou les alcalis, comme sous l'influence du ferment que renferme la garance, l'acide rubérythryque se décompose en sucre et en alizarine.

Alizarine,  $C^{20}H^6O^6 + 4$  aq. Elle cristallise dans l'alcool en prismes jaune brunâtre; elle perd son eau à 100°, devient rouge et se sublime ensuite en longs prismes oranges. A peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Soluble dans les alcalis qu'elle colore en rouge pourpre. Elle donne avec la chaux et la baryte des précipités bleus. Sa solution dans les alcalis donne, avec une dissolution d'alun, un beau précipité rouge, la *laque de ga*rance. On obtient le rouge turc en teignant en garance les toiles préalablement mordancées avec de l'huile et de l'alun.

Purpurine,  $C^{1^{\circ}}H^{\circ}O^{\circ}$  + aq. Elle se trouve avec l'alizarine dans la garance ancienne et se produit, l'alizarine disparaissant, lorsqu'on arrose la garance avec de l'eau et de la levure et qu'on abandonne pendant longtemps le mélange au contact de l'air. Elle constitue des prismes oranges, perd son eau à 100° et devient rouge. Elle est trèsfusible, cristallise par le refroidissement et peut être sublimée. Elle se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther en leur communiquant une couleur rouge; dans les alcalis avec une couleur orange. Elle donne avec la chaux et la baryte des précipités rouge pourpre. Elle produit sur les étoffes mordancées avec le sel aluminique, la même couleur que l'alizarine.

### XXI. Indigo.

**Etat naturel.** — Dans les différentes espèces d'Indigofera des Indes-Orientales et de l'Amérique du Sud. De plus dans le Nerium tinctorium, l'Isatis tinctoria, le Polygonum tinctorium. Pour l'extraire, on coupe les plantes en fleurs, on les arrose avec de l'eau de chaux; on les laisse quelque temps en contact avec ce corps qui leur enlève une substance incolore, dans la plante combinée avec les bases, et qui ne donne de l'indigo que sous l'influence de l'air, au contact duquel ce corps se dépose sous forme de poudre bleue.

Dans le commerce on trouve l'indigo en morceaux d'un bleu foncé, qui sont d'autant plus purs qu'ils sont plus légers et qu'ils prennent davantage un éclat cuivré lorsqu'on les raie avec l'ongle. Le meilleur indigo lui-même renferme toujours différents principes étrangers en quantité notable, dont on peut le séparer, sinon complétement, du moins en grande partie, par des ébullitions successives avec l'acide sulfurique étendu, la potasse caustique, l'eau et l'alcool.

Indigo bleu, C<sup>16</sup>H<sup>5</sup>NO<sup>2</sup>. Pour préparer l'indigo bleu parfaitement pur, on mélange l'indigo finement pulvérisé avec de l'hydrate calcique et du sulfate ferreux, on agite le mélange dans un vase fermé, puis on remplit le vase avec de l'eau bouillante et on le ferme hermétiquement (4). L'indigo bleu proprement dit absorbe alors de l'hydrogène sous l'influence de l'oxyde ferreux hydraté qui passe à l'état d'oxyde ferrique, et se transforme en indigo incolore qui se dissout après s'être combiné à la chaux. Lorsque la transformation est achevée et que la dissolution jaune foncé est devenue limpide, on la fait arriver à l'aide d'un siphon dans un vase contenant du chloride hydrique très-étendu, où l'indigo est régénéré par le contact de l'air ; lorsqu'on l'a agitée fortement à l'air, il s'en sépare une poudre bleue qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave et qu'on dessèche ensuite.

Propriétés. - Bleu foncé avec un reflet pourpre ; il devient par le

<sup>(1) 3</sup> p. d'indigo, l'hydrate de 6 p. de chaux, 4 p. de sulfate ferreux et environ 450 p. d'eau.

#### INDIGO BLANC.

frottement rouge-cuivre et possède alors un éclat semi-métallique. Insipide, inodore, complétement insoluble dans l'eau, l'alcool, l'acide sulfurique étendu, le chloride hydrique et les alcalis. Chauffé jusqu'à 300° environ, il se volatilise en formant une belle vapeur rouge pourpre qui se condense en prismes brillants, couleur de cuivre, propriété que l'on peut utiliser pour préparer de l'indigo pur, mais, dans ce cas, une partie de l'indigo est décomposé et carbonisé.

ACIDES SULFINDIGOTIQUES. — L'indigo forme avec l'acide sulfurique plusieurs acides copulés qui donnent avec les bases des sels bleus. On obtient ces composés en dissolvant l'indigo pulvérisé dans l'acide sulfurique fumant, ou dans l'acide ordinaire concentré (bleu de Saxe); ou bien en mettant de l'indigo en contact avec de l'acide sulfurique anhydre, ce qui donne une masse d'un rouge pourpre foncé qui se dissout dans l'eau avec une couleur bleue intense. Si l'on place de la laine pure ou du charbon dans la dissolution étendue de ces acides bleus, ils se déposent sur ces corps de telle façon qu'il ne reste dans le liquide que l'acide sulfurique libre en excès. On ne peut pas les séparer de la laine ainsi colorée en bleue, à l'aide de l'eau, mais le carbonate ammonique les en sépare. L'un de ces acides, l'acide sulfindigotique a pour formule  $\dot{\mathbf{H}} + C^{16}\mathbf{H}^4NO\ddot{\mathbf{S}}^2$ .

L'indigo peut donner une série extrêmement longue de dérivés, parmi lesquels nous n'étudierons ici que les plus remarquables et les mieux connus, et que nous désignerons par les noms empiriques qu'on leur a donné.

### 1. INDIGO BLANC.

## $C^{16}H^6NO^2 (= C^{16}H^5NO + H^2).$

C'est le corps qui existe dans les plantes combiné aux alcalis, et à l'aide duquel on prépare l'indigo. On l'extrait de l'indigo bleu, en mettant ce dernier en présence d'une base au contact de l'hydrogène naissant. On l'obtient aussi, comme on vient de le voir, par l'action de la chaux et du vitriol vert dissous sur l'indigo brut (cuve d'indigo

410

#### ISATINE.

des teinturiers). Cette réduction peut encore se produire à l'aide de différentes autres matières très-oxydables, même à l'aide de matières organiques, néanmoins toujours en présence d'un alcali. On prépare, par exemple, très-facilement ce corps en mettant en contact de l'indigo pulvérisé avec une solution de sucre de raisin dans la potasse caustique.

On peut isoler l'indigo réduit par ce procédé, en faisant arriver immédiatement et hors du contact de l'air, à l'aide d'un siphon, cette dissolution alcaline dans du chloride hydrique étendu, bouilli et privé d'air, dans lequel l'indigo blanc se dépose en flocons blancs et chatoyants. Après avoir filtré et lavé le précipité avec de l'eau soumise préalablement à une ébullition prolongée, on le dessèche dans le vide ou dans un courant d'hydrogène.

Poudre blanche, cristalline, insipide, inodore, insoluble dans l'eau. Exposée au contact de l'air, surtout lorsqu'elle est humide, ou placée dans de l'eau aérée, elle ne tarde pas à bleuir; elle se transforme instantanément, lorsqu'on la chauffe, en indigo bleu pourpre. C'est un acide faible qui se dissout dans les alcalis en leur communiquant une couleur jaune. Ces dissolutions, comme les sels insolubles qu'il forme par double décomposition, sont éminemment instables; elles absorbent rapidement l'oxygène de l'air et laissent déposer de l'indigo bleu.

#### 2. ISATINE.

On obtient l'isatine, C<sup>16</sup>H<sup>5</sup>NO<sup>4</sup>, en oxydant l'indigo bleu par l'acide chromique étendu ou par l'acide nitrique. Pour cela, on chauffe avec de l'eau jusqu'à l'ébullition de l'indigo pulvérisé, en y ajoutant petit à petit de l'acide nitrique jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. Par des ébullitions réitérées de la masse obtenue avec l'eau, on dissout l'isatine qui s'est formée; elle cristallise ensuite peu à peu par le refroidissement et on la purifie en la dissolvant dans la potasse caustique chaude, précipitant par le chloride hydrique et faisant de nouveau cristalliser.

Prismes orangés, très-brillants; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool qu'elle colore en rouge brun; fusible, sublimable en partie sans décomposition.

Acide isatinique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{16} \mathbf{H}^6 \mathbf{NO}^5$ . L'isatine se dissout dans la po-

### ISATINE.

tasse caustique, qu'elle colore en rouge pourpre foncé ; le chloride hydrique la précipite de cette dissolution sans l'altérer. Mais si l'on chauffe la dissolution alcaline, elle devient jaune et renferme alors de l'isatinate potassique. L'acide isolé est une poudre blanche, cristalline, très-soluble dans l'eau. L'acide isatinique, dissous et chauffé, repasse à l'état d'isatine qui cristallise.

Isatyde, C'<sup>4</sup>H<sup>6</sup>NO<sup>4</sup>. On l'obtient en combinant l'isatine à l'hydrogène, en mettant en contact, dans un vase fermé, sa dissolution alcoolique saturée avec du sulfhydrate ammonique. L'isatyde se sépare peu à peu sous forme d'aiguilles cristallines.

Substance incolore, insipide et inodore, donnant des cristaux déliés; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Sulfisatine, C<sup>1</sup><sup>e</sup>H<sup>e</sup>NO<sup>2</sup>S<sup>2</sup>. Si l'on fait passer un courant de sulfide hydrique dans une dissolution alcoolique d'isatine, il s'en sépare un mélange de soufre et d'isatyde, et la dissolution renferme de la sulfisatine, qui se précipite lorsqu'on verse goutte à goutte cette solution dans l'eau.

La sulfisatine est gris jaunâtre, pulvérulente, inodore, insipide; elle se ramollit déjà dans l'eau chaude; elle est soluble dans l'alcool et incristallisable.

Indine,  $C^{3\,2}H^{+2}N^{2}O^{4}$ . Isomère de l'indigo blanc. On l'obtient en triturant la sulfisatine en y ajoutant peu à peu de l'alcool et une solution d'hydrate potassique, et en lavant la masse à l'eau lorsqu'elle est devenue rose.

Belle poudre rose, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool. Elle fond en se décomposant.

Hydrindine,  $C^{3*}H^{+3}N^{2}O^{5}$ . On l'obtient en dissolvant l'indine, la sulfisatine ou l'isatyde dans une solution de potasse chaude, où elle cristalise par refroidissement. Primes jaune pâle, transparents, insolubles dans l'eau. Chauffée, l'hydrindine se transforme en indine, en même temps qu'il se forme de l'eau.

Isatine et ammoniaque. Par l'action réciproque de ces deux corps, on obtient une série entière de nouveaux produits, en partie cristallisables, colorés en jaune et dont la composition montre qu'ils résultent de la combinaison des éléments de l'ammoniaque avec l'isatine, qui a perdu les éléments de l'eau.

41**-2** 



#### ISATINE.

Chlorisatine, C<sup>1</sup><sup>6</sup>H<sup>4</sup>NO<sup>4</sup>Gl. On l'obtient en faisant agir le chlore gazeux sur une dissolution bouillante d'isatine dans l'eau; elle se sépare sous forme de précipité jaune floconneux. On l'obtient encore avec d'autres produits secondaires, en faisant agir le chlore sur de l'eau tenant de l'indigo en suspension. On extrait, au moyen de l'eau bouillante, la chlorisatine du produit brut de couleur rouge jaunâtre ainsi obtenu, et on la sépare par la cristallisation dans l'alcool de la *bichlorisatine*, C<sup>16</sup>H<sup>3</sup>NO<sup>4</sup>Gl<sup>3</sup>, qui a pris naissance en même temps qu'elle.

L'isatine se comporte tout à fait de la même manière avec le brome.

La chlorisatine cristallise en prismes à quatre pans jaune orangé, transparents, d'une saveur amère, inodores, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et en partie sublimables. La bichlorisatine lui ressemble complétement.

Acide chlorisatinique. On ne le connaît que combiné aux bases. Avec la potasse, il forme un sel qui a pour formule  $\dot{K} + C^{+6}H^{5}O^{5}Cl$ , et qu'on obtient en dissolvant la chlorisatine dans la potasse et chauffant la dissolution rouge, jusqu'à ce qu'elle soit devenue jaune. Le sel se sépare sous forme de lamelles brillantes, d'un jaune clair. Si, à l'aide d'autres acides, on sépare l'acide chlorisatinique, il se décompose en eau et en chlorisatine. Le sel plombique, obtenu par double décomposition, est un précipité jaune, floconneux, qui, peu de temps après, prend une teinte rouge écarlate magnifique. Le sel cuivrique, dont le précipité est d'abord brun jaunâtre, devient bientôt après rouge-sang et cristallin.

En faisant agir l'ammoniaque sur les deux chlorisatines, on obtient encore une nouvelle série d'autres composés chlorés.

Chloranile, C<sup>12</sup>Gl<sup>4</sup>O<sup>4</sup>. On l'obtient en chauffant l'isatine avec le chloride hydrique, et en ajoutant peu à peu du chlorate potassique. On la prépare de la même manière, à l'aide d'acide phénylique, d'acide salycileux, d'acide salycilique, de quinone ou de salicine. C'est avec ce dernier corps qu'on l'obtient le plus facilement.

Elle forme des écailles cristallines, jaunes, brillantes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid et qui, à 200° environ, se subliment sans fondre. Sa vapeur est jaune. Elle n'est pas décomposable, même par les acides les plus énergiques. Elle se dissout dans une lessive de potasse chaude, en la colorant en rouge pourpre et se transforme en *acide chloranilique*, C<sup>1</sup><sup>2</sup>Gl<sup>2</sup>O<sup>6</sup>, qui se sépare sous forme

#### ANILINE.

d'écailles cristallines, rouge jaunâtre, après qu'on a saturé le liquide par le chloride hydrique. Elle est soluble dans l'eau pure, qu'elle colore en violet.

### **3. ACIDE ANTHRANILIQUE.**

# **H** + C' 'H'NO<sup>3</sup>.

**Production.** — Il se forme quand on dissout de l'indigo dans une solution de potasse concentrée chauffée à 150°, et qu'on ajoute peu à peu de l'hyperoxyde manganique à la dissolution orange, qui contient un acide très-peu stable et encore mal connu, l'acide *chrysanilique* (1). On dissout alors la masse dans l'eau, on neutralise la dissolution par l'acide sulfurique; on sépare par filtration le précipité brun jaunâtre, d'un nouveau produit secondaire qui trouble la liqueur, on évapore la dissolution à siccité et l'on extrait l'anthranilate potassique par l'alcool. Après avoir évaporé la dissolution alcoolique obtenue, on reprend le résidu par un peu d'eau chaude, et on décompose l'anthranilate potassique par un acide.

**Propriétés.** — Prismes déliés, incolores, analogues à ceux 'de l'acide benzoïque, d'une saveur douce; peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool; fusibles à 135°; sublimables sans décomposition. L'acide nitreux le transforme en acide salycilique. Chauffé rapidement jusqu'à l'ébullition, il se décompose en acide carbonique et en aniline.

### 4. ANILINE.

### C<sup>1</sup><sup>2</sup>H<sup>7</sup>N.

Formation. — On obtient cet alcali organique :

1° En chauffant l'acide anthranilique au delà de son point de volatilisation;



<sup>(1)</sup> Si l'on chauffe l'indigo jusqu'à 300° avec de l'hydrate potassique, il se produit de l'acide salycilique.

2° Par la distillation sèche de l'indigo, notamment mélangé avec de l'hydrate potassique;

3º Par la distillation de l'isatine avec l'hydrate potassique;

4° Avec un dépôt de soufre, en faisant passer un courant de sulfide hydrique dans une dissolution de nitrobenzine saturée (p. 311) par l'ammoniaque et en distillant le liquide obtenu ;

5° En chauffant à 200° de l'acide phénylique avec de l'ammoniaque;

6° Il s'en produit dans la distillation sèche de la houille; il se trouve dans le goudron et dans le mélange d'huiles volatiles qu'on en retire par distillation; on l'en sépare avec la leucoléine, et d'autres bases semblables, au moyen du chloride hydrique.

**Propriétés.** — Liquide incolore, mobile, très-réfringent, d'une odeur faible, agréable et d'une saveur aromatique. Il bout à 182°; p. s. 1,020. Peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther. Exposée à l'air, l'aniline devient promptement jaune, puis brune. La plus petite quantité d'aniline colore en violet pourpre une dissolution d'hypochlorite calcique, et en bleu pur un mélange d'acide sulfurique et de chromate potassique. Elle forme avec la plupart des acides des sels inodores, cristallisables.

Si l'on chauffe son nitrite, préparé à l'aide de chlorhydrate anilique et de nitrite argentique, il y a dégagement de nitrogène, formation d'eau, et l'aniline se transforme en acide phénylique.

L'aniline peut être considérée comme de la phénylamine, c'est-à-dire, comme de l'ammoniaque, dans laquelle 1 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. de phényle, C'<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. Dans le fait, elle ressemble tout à fait à l'ammoniaque dans sa manière de se comporter avec les autres corps. Les acides la neutralisent, pour former des sels qui sont, pour la plupart, cristallisables.

Le cyanate anilique est une urée,  $C^{14}H^8N^2O^2$ , cristallisable, peu soluble dans l'eau, indécomposable par les acides étendus et par les alcalis.

L'oxalate anilique, qu'on obtient cristallisé en saturant, par l'aniline, une dissolution alcoolique d'acide oxalique, perd, lorsqu'on le chauffe, 2 éq. d'eau et se transforme en oxanilide, C<sup>14</sup>H<sup>6</sup>NO<sup>2</sup>. L'oxanilide est un corps cristallisé, fusible à 245°, qui entre en ébullition à 320°, sans se décomposer, et qui se comporte comme l'oxamide. Le bisel, chauffé, se transforme en acide oxanilidique, analogue à l'acide oxamique.

### ANILINE.

Dans l'aniline, 1, 2 ou 3 éq. d'hydrogène peuvent être remplacés par autant d'équivalents de chlore, de brome ou d'iode. Les produits qui en résultent, et qui renferment 1 éq. de corps halogènes sont eux-mêmes des bases.

Chloraniline, C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>GIN. En raison de l'action trop énergique du chlore sur l'aniline, on ne peut pas l'obtenir directement. On la prépare facilement en distillant la chlorisatine avec une solution de potasse, aussi concentrée que possible; elle distille alors sous forme d'un liquide oléagineux, qui cristallise par le refroidissement. La chloraniline cristallise en octaèdres réguliers, d'une odeur et d'une saveur analogues à celles de l'aniline. Elle fond à 57° et distille avec l'eau, dans laquelle elle est peu soluble. Elle est très-soluble dans l'alcool. Elle forme avec les acides des sels cristallisés.

Bromaniline, C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>BrN. Isomorphe avec la chloraniline, à laquelle elle ressemble d'ailleurs beaucoup.

Iodaniline, C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>IN. On l'obtient en combinant directement l'aniline et l'iode, qui, mélangés, se solidifient en produisant de l'iodhydrate anilique cristallin. En dissolvant ce corps dans le chloride hydrique, on obtient le chlorhydrate iodanilique cristallisé, de la dissolution duquel on précipite, par l'ammoniaque, des cristaux incolores d'iodaniline. Ce corps est peu soluble dans l'eau, fusible à 54° et volatil sans décomposition. Ses sels sont peu solubles.

Cyananiline,  $C^{1}H^7N^2$ . C'est également une base. On l'obtient par la combinaison immédiate de l'aniline avec le cyanogène, opérée en saturant, par ce gaz, une dissolution d'aniline dans l'alcool. La cyananiline se sépare sous forme de cristaux, elle constitue des écailles cristallines, brillantes; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; fusible à 210° et fixe. Elle forme avec les acides des sels cristallisables, de la dissolution desquels elle est précipitée par l'ammoniaque.

Mélaniline,  $C^{2^{\circ}}H^{1^{\circ}}N^{3}$  (=  $C^{1^{\circ}}H^{7}N$  +  $C^{1^{\circ}}H^{\circ}N.C^{2}N$ ?) C'est une base qu'on obtient à l'état de chlorhydrate en faisant passer un courant de chloride cyanique gazeux dans l'aniline. On dissout la masse dans l'eau et l'on précipite la mélaniline par la potasse. Lamelles cristallines, incolores et inodores, fusibles à 120°, très-solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau. Elle se comporte, à l'égard des corps halogènes, comme l'aniline et forme avec eux des composés cristallisables qui sont,

à leur tour, des bases et dont la composition correspond à la formule  $C^{26}H^{14}Gl^2N^3$ .

Aux produits les plus remarquables formés par l'aniline, appartiennent les bases qui sont de l'aniline dans laquelle 1 ou 2 équiv. d'hydrogène sont remplacés par les radicaux des alcools, telle est, par exemple, l'éthylaniline,  $C^{16}H^{11}N = C^{12}H^5.C^4H^5H.N$  (Voyez *Ethyle*, etc.).

### **5.** ACIDE PICRIQUE.

#### (ACIDE CARBAZOTIQUE, ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ.)

# $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{12}\mathbf{H}^{2}\mathbf{O}^{4}\mathbf{\ddot{N}}^{3}$ .

**Production.** — On l'obtient en faisant réagir de l'acide nitrique sur l'indigo et en chauffant la masse avec un excès d'acide concentré, jusqu'à ce que tout l'indigo soit dissous et qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. Après qu'on a concentré le liquide, l'acide picrique cristallise par le refroidissement. On le purifie, en le saturant par l'ammoniaque ou la potasse, faisant cristalliser dans l'eau bouillante le sel obtenu et le décomposant ensuite par le chloride hydrique chaud. On obtient encore le même acide en faisant réagir à chaud l'acide nitrique sur l'acide phénylique (ou sur le goudron), sur l'acide salycileux, sur l'acide salycilique, sur la salicine, sur l'acide coumarique, sur les résines, principalement sur celle du *Xanthoroea* et sur différentes autres substances nitrogénées ou non nitrogénées. On l'emploie beaucoup pour teindre la soie et la laine en jaune et en vert.

**Propriétés.** — Prismes jaunes, brillants, ou lamelles cristallines, d'une saveur extrêmement amère, fusibles et sublimables sans décomposition. Chauffé rapidement, il s'enflamme et brùle avec dégagement de chaleur et de lumière. Le phosphore chauffé avec l'acide picrique s'enflamme avec explosion. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'alcool. Il forme avec les bases des sels jaunes qui s'enflamment avec une violente explosion, lorsqu'on les chauffe rapidement; certains d'entre eux s'enflamment par la percussion, notamment le sel de potasse très-peu soluble et très-bien cristallisé.

### ASPARAGINE.

On pourrait considérer cet acide comme de l'acide phénylique, dans lequel 3 équiv. d'hydrogène sont remplacés par 3 équiv. d'acide hyponitrique,  $3\ddot{N}$ !

Un acide très-analogue à celui-ci est l'acide styphnique (acide oxypicrique)  $\dot{H}^2 + C^{12}HO^5\ddot{N}^3$ . On l'obtient en faisant réagir l'acide nitrique sur un grand nombre de corps et notamment sur les gommesrésines. Sa saveur n'est que styptique et non amère. Il donne avec la baryte et le sulfate ferreux, une coloration verte, tandis que l'acide picrique produit avec les mêmes corps une couleur rouge-sang. Ses sels détonnent encore plus facilement que les picrates.

# XXII. Chlorophylle.

**Etat naturel.** — Les tissus végétaux doivent leur coloration verte à des granules verts, microscopiques, qui nagent dans leurs cellules. Ces corpuscules, qui ont reçu le nom de grains de chlorophylle, sont constitués par différentes substances qui renferment comme éléments caractéristiques une matière analogue à la eire, et un autre corps ni-trogéné, vert, analogue à l'indigo, la chlorophylle.

La chlorophylle peut être séparée par l'éther d'une substance incolore qui l'accompagne; on rencontre la chlorophylle en quantité excessivement petite dans tous les tissus végétaux; elle est encore très-peu connue.

## XXIII. Asparagine.

# $\dot{H}.C^{8}H^{7}N^{2}O^{5} + 2$ aq.

**Etat naturel.** — Dans les turions d'asperges, dans les germes des pommes de terre, dans le bois de réglisse et surtout dans les vesces, les pois, les haricots, les lentilles en germination et dans les racines de l'*Althea officinalis*, qui sont d'ailleurs caractérisées par la grande quantité de mucus végétal, de pectine, de fécule et de sucre qu'elles renferment. Il est vraisemblable qu'elle existe encore dans beaucoup d'autres plantes.



**Extraction.** — On fait macérer dans un lait de chaux étendu, de la racine d'althea coupée en morceaux; on filtre le liquide et après avoir précipité par le carbonate ammonique l'excès de chaux qu'il renferme, on évapore à consistance sirupeuse; l'asparagine cristallise alors peu à peu. On peut aussi porter à l'ébullition le suc exprimé des vesces germées, séparer par le filtre le coagulum formé et évaporer le liquide jusqu'à cristallisation.

**Propriétés.** — Prismes rhomboïdaux, incolores, assez grands, d'une saveur faible; peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Chauffés à 120°, ils perdent leur eau de cristallisation. L'asparagine se combine aux bases qui viennent prendre la place de son troisième équiv. d'eau. En tenant compte de ce troisième équiv. d'eau, on peut considérer l'asparagine comme l'amide de l'acide malique. Aussi l'acide nitreux transforme-t-il promptement l'asparagine en acide malique, en même temps qu'il se dégage du nitrogène.

Acide aspartique,  $\dot{H}$  + C<sup>\*</sup>H<sup>\*</sup>NO<sup>7</sup>. Si l'on chauffe pendant longtemps l'asparagine avec de l'eau, surtout au delà de 100°, elle se transforme en aspartate ammonique. Si l'on chauffe l'asparagine avec les acides ou les bases, elle subit la même modification et se transforme en acide aspartique et en ammoniaque. L'acide aspartique cristallise en petites lamelles brillantes et peu solubles dans l'eau.

Si l'on abandonne pendant longtemps à lui-même le suc des vesces, il se produit des moisissures, le liquide acquiert une odeur fétide, . l'asparagine disparaît et il se forme d'abord de l'aspartate puis du succinate ammonique. Des quantités nouvelles d'asparagine dissoute, ajoutées au mélange, subissent la même transformation (V. Acide succinique).

# XXIV. Corps neutres ou acides végétaux faibles moins répandus que les précédents.

Outre les corps que nous avons étudiés jusqu'ici, il existe encore un grand nombre de substances particulières que l'on ne rencontre que dans certains genres de plantes et dont la plupart sont assez peu connues. Quelques-uns de ces corps ont été étudiés précédemment, en

même temps que ceux avec lesquels ils ont des rapports. Les moins connus sont ceux qui ne cristallisent pas, quoique la plupart du temps ils entrent dans la constitution de ce qu'on nomme *extraits végétaux* et présentent par conséquent de l'intérêt, en raison de leurs vertus médicales. Aux plus remarquables d'entre ces corps appartiennent les suivants, qui sont presque tous cristallisables et que nous étudierons par ordre alphabétique.

1. Aloine,  $C^{24}H^{18}O^{14}$  + aq. Principe actif de l'aloës; c'est le suc qui s'écoule ou qu'on exprime des feuilles incisées des différentes espèces d'aloës, feuilles qu'on a desséchées au soleil. Les meilleures espèces d'aloës donnent ainsi des masses brunes ou noir verdâtre, cassantes, d'une odeur repoussante, d'une saveur à la fois amère et nauséabonde, d'une cassure brillante. L'aloïne constitue de petits cristaux incolores, d'une saveur douceâtre et amère à la fois, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, fusibles sous l'influence de la chaleur en une masse brune résineuse et devenant très-facilement amorphe. L'aloïne forme avec l'acide nitrique un produit caractéristique, l'acide chrysamique,  $\dot{H}$  +  $C^{16}HO^6N^2$ . On obtient l'acide chrysamique en chauffant pendant longtemps l'aloës avec un excès d'acide nitrique, séparant la plus grande partie de l'acide par la distillation, et mélangeant le résidu avec de l'eau, qui le précipite; on le lave ensuite. Il est employé dans la teinturerie des laines et des soies.

Poudre cristalline, jaune verdâtre, peu soluble dans l'eau, qu'elle colore en rouge pourpre, elle est douée d'une saveur amère. Ce corps détonne avec violence, lorsqu'on le chauffe brusquement. Ses sels sont tous peu solubles et caractérisés par leur éclat métallique, analogue à celui de l'or. Le sel potassique constitue des lamelles couleur d'or vert, ou, lorsqu'il a été préparé rapidement, une poudre rouge carmin.

Le sel barytique est rouge-cinabre et prend l'éclat métallique lorsqu'on le brunit. Les chrysamates détonnent tous violemment lorsqu'on les chauffe.

2. Anthiarine,  $C^{14}H^{10}O^5 + 2$  aq. Corps neutre, très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisé en lamelles incolores ; c'est l'élément éminemment toxique d'un poisen connu sous le nom d'upas, qu'on prépare à Java et qu'on extrait de l'Anthiaris toxicaria.

3. Brésiline, C<sup>3</sup><sup>e</sup>H<sup>14</sup>O<sup>14</sup> ?. Matière colorante des bois de Brésil et de

Fernambouc. Petits prismes orangés, solubles dans l'eau et dans l'alcool qu'ils colorent en rouge. Sous l'influence des acides, elle prend une teinte jaune très-belle, surtout avec l'acide citrique. Si on neutralise la brésiline par un alcali, elle repasse au rouge; un excès d'alcali lui fait prendre une teinte violette ou bleue. Le sulfide hydrique ou l'acide sulfureux la décolore.

4. Acide caîncique, C<sup>32</sup>H<sup>2</sup><sup>6</sup>O<sup>14</sup>. Dans la racine du *Cainca*, provenant du *Chiococca racemosa*. Prismes déliés, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il se décompose en sucre et en acide quinovique, qui se sépare sous forme gélatineuse. (Cf. p. 321 note).

5. Carotine, C<sup>10</sup>H<sup>10</sup>? Dans les carottes jaunes (Daucus carota). Elle est déposée dans les cellules de ce végétal sous form e de cristaux microscopiques et c'est à elle que les carottes doivent leur couleur. Ecailles cristallines, déliées, presque rouge-cuivre, fusibles à 168°, insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

6. Carthamine, C<sup>14</sup>H<sup>8</sup>O<sup>7</sup>. C'est le principe colorant rouge du Carthame provenant des pétales desséchés du Carthamus tinctorius. Après qu'on a extrait du carthame une matière colorante jaune, en l'épuisant avec de l'eau froide, on enlève la carthamine en faisant macérer le résidu dans une dissolution étendue de carbonate sodique; on neutralise le liquide rouge ainsi obtenu, par l'acide acétique et on y place du coton pur sur lequel la carthamine se dépose. Après des lavages à l'eau, on dissout de nouveau la carthamine dans le carbonate sodique étendu; on précipite la solution par l'acide citrique, et on lave par décantation le beau précipité cramoisi ainsi obtenu.

Poudre amorphe, rouge foncé, à reflets verts; vue en couches minces elle est douée d'un éclat métallique vert, magnifique, comme l'hydroquinone; elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et se dissout dans les alcalis, en leur communiquant une couleur orange foncé. Ses dissolutions sont très-altérables.

7. Colombine,  $C^{*2}H^{2}O^{14}$ . Dans la racine de Columbo, provenant du Cocculus palmatus, en compagnie de la berbérine et de l'acide colombique; jaune pâle, presque insoluble. Prismes incolores, d'une saveur amère.

8. Digitaline. C'est le principe actif du Digitalis purpurea. Quoi-

qu'on puisse l'isoler, elle n'a pas encore été assez bien étudiée pour qu'on décide si c'est un corps neutre non nitrogéné ou un corps basique nitrogéné. Elle constitue une masse blanche, amorphe, d'une saveur excessivement amère ; elle est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. A la dose d'un milligramme, elle occasionne déjà un ralentissement notable dans les battements du pouls.

9. Gentianine, C<sup>14</sup>H<sup>5</sup>O<sup>5</sup>. Dans la racine du Gentiana lutea, qui doit son amertume non pas à elle, mais à un autre principe qu'on n'a pas encore suffisamment étudié. Prismes déliés, jaune clair, insipides; à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; en partie sublimable. Elle se dissout dans les alcalis, qu'elle colore en jaune intense et avec lesquels elle forme des sels cristallisables que l'acide carbonique suffit pour décomposer.

10. Glycyrrhizine,  $\dot{H} + C^{18}H^{12}O^{8}$ . Dans la racine de réglisse, du Glycyrriza glabra et dans l'extrait qu'on en prépare, le jus de réglisse. On l'extrait en faisant digérer dans l'eau la racine coupée en fragments, précipitant par l'acide sulfurique en excès dans la solution concentrée, recueillant le précipité blanc floconneux, qui est une combinaison de glycyrrhizine avec l'acide, le lavant avec de l'eau acidulée et le décomposant enfin par le carbonate barytique. — Masse jaune, amorphe, gommeuse, d'une saveur douce très-prononcée et repoussante, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

11. Hématoxyline (hématine), C<sup>40</sup>H<sup>17</sup>O<sup>5</sup>. Dans le bois de Campêche ou bois bleu, bois de l'*Hématoxylon Campechianum* duquel on peut l'extraire par l'eau ou par l'alcool et mieux par ce dernier corps.

Prismes jaunes, transparents, qui chauffés perdent 8 équiv. d'eau; d'une saveur douce, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante ainsi que dans l'alcool et dans l'éther; l'hémaloxyline colore ces liquides en jaune. Les acides colorent sa dissolution partie en jaune, partie en rouge; les alcalis lui communiquent une teinte violette, qui passe au rouge puis au pourpre et au bleu, à mesure que l'hématoxyline absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en hématéine. La couleur de la dissolution est surtout très-intense lorsqu'on emploie l'ammoniaque; l'acide acétique précipite de cette dissolution, l'hématéine sous forme de masse douée de l'éclat métallique, brun rouge, et vert foncé après dessiccation.

12. Jalappine (Rhodéorétine),  $C^{7\,2}H^{\circ\,0}O^{3\,\epsilon}$ . Dans la racine de jalappe, du Convolvulus Schiedianus, d'où on l'extrait au moyen de l'alcool. On ajoute de l'eau à la dissolution alcoolique, on la décolore par le charbon animal, on l'évapore, on reprend par l'alcool le résidu de jalappine encore impure, et on précipite par l'éther. Masse gommeuse, incolore, inodore et insipide; fusible à 150°; peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. La jalappine se dissout également trèsbien dans les alcalis, en se transformant en acide jalappique,  $H^2 + C^{7\,2}H^{6\,2}Q^{3\,8}$ . Acide faible, amorphe, très-soluble dans l'eau.

Ces deux corps se décomposent sous l'influence de la sinaptase, ou sous celle de l'ébullition avec les acides étendus, en sucre de raisin et en acide rhodéorétique, C<sup>36</sup>H<sup>34</sup>O<sup>10</sup>. Cet acide se sépare en cristaux blancs, déliés ; il est fusible à 45°; très-peu soluble dans l'eau et trèssoluble dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge.

13. Peucédanine, C<sup>24</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup>. Dans les racines du Peusedanum officinale, d'où on l'extrait par l'alcool. Prismes incolores, inodores et presque insipides, fusibles à 75<sup>o</sup>.

44. Picrotoxine, C<sup>2</sup><sup>o</sup>H<sup>1</sup><sup>2</sup>O<sup>8</sup>. Dans le pépin de la Coque du Levant, fruits du *Menispermum Cocculus*. On enlève l'enveloppe extérieure des fruits, on les pulvérise et on sépare autant que possible, par expression, l'huile grasse qu'ils contiennent. On fait bouillir le résidu avec de l'eau acidulée par le chloride hydrique et l'on concentre la liqueur, dans laquelle la picrotoxine cristallise. — Petits prismes incolores, inodores, mais d'une saveur éminemment amère, très-peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool. Acide très-faible et très-vénéneux.

15. Acide purréique (acide euxanthique),  $H^2 + C^{*0}H^{*0}O^{2*}$ . Dans le jaune Indien ou Purrée, soi-disant extrait de l'urine du chameau, mais provenant vraisemblablement des herbes dont il se nourrit. Le purrée se compose essentiellement d'euxanthate magnésique. — L'acide purréique constitue des prismes jaunes, brillants, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont jaunes et cristallisables; le plus beau d'entre eux est le sel magnésique pur. Avec le chlore et le brome, il forme un acide chloré ou bromé, jaune et cristallisable,  $= C^{*0}H^{+4}Gl^2O^{2+}$ . Si l'on main-

tient l'acide purréique en fusion jusqu'à 180° environ, il donne naissance à un nouveau corps, l'euxanthane, C<sup>26</sup>H<sup>8</sup>O<sup>8</sup>, qui cristallise en longs prismes jaunes, sublimables, fusibles, insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool.

16. Quassine,  $C^{20}H^{12}O^6$ . Principe amer du Quassia amara et du Q. excelsa, bois de l'Amérique du Sud. Lamelles cristallines, déliées, incolores; d'une saveur excessivement amère; peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, et fusibles comme la résine.

17. Rutine,  $\dot{H}^2 + C^{12}H^6O^6$ . Dans les parties vertes du Ruta graveolens et dans les câpres, boutons à fleurs du Capparis spinosa; on l'extrait en faisant bouillir ces diverses parties avec de l'acide acétique.

Poudre jaune verdâtre, cristalline, insipide, fusible à 180° sans abandonner d'eau; très-lentement et très-peu soluble dans l'eau; trèssoluble dans l'alcool. Elle se dissout facilement dans les alcalis, avec une couleur orange. Cette dissolution est très-altérable à l'air.

18. Santaline,  $\mathbf{H} + \mathbf{C}^{s_0}\mathbf{H}^{s_0}$ . Dans le bois de Santal, provenant du *Pterocarpus santalinus*, d'où on l'extrait à l'aidé de l'alcool. On la précipite de la dissolution par l'acétate plombique, et l'on décompose le précipité par de l'acide sulfurique mélangé d'alcool. Cristaux microscopiques d'un beau rouge, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Solubles dans les alcalis qu'ils colorent en violet.

19. Santonine, C<sup>30</sup>H<sup>18</sup>O<sup>6</sup>. Dans le Semen contrà, semences de l'Artemisia santonica, dont elle constitue le principe actif. On fait bouillir le semen contrà avec un lait de chaux étendu, on concentre la solution par évaporation ; on sépare par le filtre la matière qui s'est déposée et l'on sursature faiblement par le chloride hydrique ; la santonine se sépare alors peu à peu. On la purifie en la dissolvant dans l'alcool bouillant et en la traitant par le noir animal.

Prismes très-brillants, incolores, d'une saveur faiblement amère ; à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, fusible à 468° et cristallisant par le fefroidissement lent ; lorsqu'on la refroidit subitement elle devient amorphe; sublimable en partie seulement. Exposés aux rayons solaires, les cristaux de santonine se colorent en jaune intense, le plus souvent en éclatant, sans que leur poids ni leur composition quantitative aient subi le moindre changement. C'est un acide

faible. La santonine se dissout dans une solution alcoolique de potasse, en la colorant passagèrement en rouge carmin; la santonine qui est devenue jaune par son exposition à la lumière, ne donne pas cette coloration; mais elle acquiert de nouveau la propriété colorante quand on l'isole à l'aide d'un acide.

20. Saponine,  $C^{2+H^{2+}O^{1+}}$ . Dans les racines du Saponaria of ficinalis, du Polygala Senega, et dans les semences de l'Agrostemma Githago. On l'extrait de ces matières sèches à l'aide de l'alcool. Poudre blanche amorphe, d'une saveur âcre; en poudre elle est sternutatoire, vénéneuse, très-soluble dans l'eau. Cette dissolution, même très-étendue, mousse comme de l'eau de savon; peu soluble dans l'alcool; infusible. Par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, elle se transforme en gomme et en acide quinovique (V. p. 321 note), qui se précipite sous forme de flocons blancs, gélatineux.

21. Smilacine,  $C^{18}H^{15}O^4$ . Dans la salsepareille, racine de différentes espèces de Smilax, d'où on l'extrait par l'ébullition des racines avec l'alcool. Prismes déliés, incolores, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, avec laquelle la smilacine donne un liquide mousseux d'une saveur repoussante. Très-soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

425

## IV. Alcools et leurs dérivés.

Sous le nom d'alcools on comprend un groupe de corps analogues et caractérisés par :

1° La propriété de se décomposer sous l'influence des acides, en eau et en un oxyde organique qui s'unit aux acides en donnant naissance à une longue série de combinaisons : les éthers composés;

2° La propriété de former des acides en échangeant 2 éq. d'hydrogène contre 2 éq. d'oxygène.

On a coutume, d'après cela, de considérer les alcools comme des hydrates de certains oxydes, et ces oxydes comme des combinaisons de 1 éq. d'oxygène avec 1 éq. des radicaux organiques homologues; radicaux, qui, en perdant 2 éq. d'hydrogène, deviennent les radicaux homologues des acides dont nous avons parlé plus haut.

Les alcools les plus importants sont :

L'alcool vinique, C'H<sup>5</sup>0H.

L'alcool méthylique, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>OH.

L'alcool amylique, C'<sup>0</sup>H'<sup>1</sup>OH (1).

Leurs radicaux sont l'éthyle,  $C^4H^5$ , le méthyle  $C^2H^3$  et l'amyle  $C^{1^0}H^{1^+}$ , qui ont la faculté de se combiner non-seulement à l'oxygène, mais encore aux corps halogènes, au soufre, au sélénium, au tellure, à l'antimoine, à l'étain, au zinc; les combinaisons de ces corps peuvent en partie se comporter, à leur tour, comme des radicaux et se substituer aux équivalents d'hydrogène que contient l'ammonium, pour former des corps qui, eux-mêmes, se comportent comme des radicaux métalliques basiques.

Les acides de ces alcools sont : l'acide acétique,  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^4 \mathbf{H}^5 \mathbf{O}^5$ , l'acide formique  $\mathbf{H} + \mathbf{C}^2 \mathbf{H} \mathbf{O}^5$ , l'acide valérianique  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^{10} \mathbf{H}^9 \mathbf{O}^5$ .

(1) Les autres alcools sont : l'Ethal (p. 363); la Cérotine (p. 364); la Mélissine (p. 364); le Styrone (p. 386); la Glycérine (p. 354); les alcools Butyrique et propionique (V. Alcool amylique); l'alcool caprylique (p. 361).



#### ALCOOL VINIQUE.

Les radicaux de ces acides sont l'acétyle  $C^{4}H^{3}$ , le formyle  $C^{2}H$ , le valéryle  $C^{10}H^{9}$  qui, de leur côté, peuvent se combiner non-seulement avec l'oxygène, mais avec d'autres corps simples.

### **1. ALCOOL VINIQUE.**

55

La Br

E

### C4H6O2.

Formation. — Cet alcool ne se produit que par une seule voie : la fermentation du sucre. Artificiellement, on en obtient des traces en faisant réagir l'acide sulfurique sur le gaz d'éclairage, en présence de l'eau.

Si l'on abandonne à lui-même, à la température ordinaire de l'été, le suc limpide et sucré de certaines plantes, il ne tarde pas à se troubler et à se remplir de petites bulles de gaz, dont le nombre augmente peu à peu, jusqu'au point d'agiter plus ou moins fortement le liquide qui s'échauffe alors spontanément (*fermentation*). Au bout de quelque temps ce phénomène cesse de se manifester, le suc a perdu sa saveur douce, le sucre a disparu et se trouve remplacé dans le liquide par de l'alcool. Le gaz qui s'est dégagé en abondance est de l'aeide carbonique pur. La matière qui troublait le liquide s'est déposée sous forme d'une substance grisâtre, peu abondante. On la nomme levure ou ferment.

Une dissolution de sucre pur dans l'eau ne subit pas d'elle-même cette transformation. Mais si l'on y ajoute une très-petite quantité de levure, il s'y produit les mêmes phénomènes que ceux que nous a offerts le jus sucré des plantes; la dissolution fermente et tout le sucre disparaît et se transforme en acide carbonique et en alcool.

Le sucre de cannes et le sucre de raisin se comportent en apparence de la même manière; mais, en réalité, le sucre de raisin est l'espèce de sucre essentiellement fermentescible, et le sucre de cannes ne fermente que parce qu'il est d'abord transformé en sucre de raisin. 1 at. de sucre de raisin,  $C^{12}H^{12}O^{12}$ , donne exactement 4 at. d'acide carbonique,  $C^4O^8$  et 2 at. d'alcool,  $C^8H^{12}O^4$ .

On ne peut pas encore expliquée d'une manière satisfaisante ce qu'est . le ferment, comment il se forme et comment il agit. Il est constitué par

#### ALCOOL VINIQUE.

des corpuscules ou vésicules microscopiques qui, selon toute apparence, sont des végétaux formés de cellules isolées (champignons). Ces vésicules sont composées, comme on a pu le constater par l'analyse, d'une membrane celluleuse non nitrogénée (cellulose), renfermant un principe actif nitrogéné. Après avoir été lavée et desséchée, cette substance est blanche et pulvérulente. L'action du ferment ne se manifeste que par son contact immédiat avec la dissolution sucrée, de plus elle ne s'exerce pas sur une quantité indéfinie de sucre; le ferment, en effet, perd son action par la fermentation et subit une transformation telle que le principe fermentescible, renfermé dans ces vésicules, semble avoir disparu et que l'enveloppe reste seule. Le principe actif du ferment ne subsiste que là où il ne reste pas de sucre. Le ferment perd aussi ses propriétés lorsqu'on le dessèche, qu'on le chauffe à 100°, qu'on l'arrose avec de l'alcool, avec des acides ou des alcalis. Certains corps, notamment l'essence de moutarde, les acides sulfureux, nitreux et arsénieux, le chlorure mercurique (Sublimé corrosif), ajoutés même en quantité extrêmement petite dans un liquide fermentescible, s'opposent complétement à la fermentation.

La fermentation alcoolique n'est évidemment qu'un cas particulier d'une classe très-nombreuse de phénomènes auxquels on donne le nom de fermentations. Le principe actif de cette transformation semble être, partout, l'une des matières protéiques nitrogénées ou sulfurées qu'on rencontre dans les sucs des plantes vivantes. Dès que ces matières sont exposées, ne serait-ce qu'un instant, au contact de l'oxygène de l'air, elles subissent dans leur composition une modification, par suite de laquelle le déplacement spontané des atomes de leurs éléments les fait entrer en de nouvelles combinaisons. Il paraît, qu'en raison de ce changement ou arrangement différent de leurs molécules, auquel on donne le nom de putréfaction, ces matières, mises en contact avec d'autres corps non spontanément décomposables, agissent sur eux et sont la cause efficiente de leur transformation en d'autres produits, qui ne renferment aucun des éléments des corps qui ont agi sur eux. En raison de leur action sur les matières fermentescibles, ces corps, spontanément décomposables ou putrescibles, ont reçu le nom de ferments, Les ferments exercent toujours leur action sur des quantités relativement très-considérables de matières susceptibles de fermenter. A 10° et

## 428

Digitized by Google

### ALCOOL VINIQUE.

au-dessous les ferments n'agissent pas; à 100° leur action est anéantie. Certaines matières fermentescibles ne peuvent entrer en fermentation que sous l'influence d'un seul et unique ferment, les autres étant sans action sur elles; d'un autre côté une seule même matière fermentescible peut être transformée dans des circonstances diverses et par l'àction de différents ferments en des produits qui ne se ressemblent pas (1).

La fécule peut également fermenter, néanmoins pas avant d'avoir été transformée en sucre. C'est ce qui fait que les substances amylacées sont susceptibles de fermentation, les pommes de terre, les céréales par exemple, dont on transforme d'abord la fécule en sucre par la diastase.

Le vin est le suc de raisin fermenté, la bière est l'infusion de drèche fermentée; le vin de fruits est le suc des fruits fermentés. L'alcool de pomme de terre et de grains est le produit de la fermentation et de la distillation des pommes de terre et des grains des céréales.

L'élément principal de tout ces liquides est l'alcool.

**Préparation de l'alcool.** — Par la distillation partielle d'un liquide fermenté, l'alcool passe uni à une plus ou moins grande quantité d'eau. Le mélange, riche en alcool, est *l'eau-de-vie*, qui contient 30 à 40 p. 0/0 d'alcool.

Soumise à une nouvelle distillation partielle, l'eau-de-vie se partage en eau qui reste, et en alcool un peu hydraté qui passe (*Esprit de vin*). La dernière portion d'eau que contient l'esprit de vin ne peut pas lui être enlevée par la distillation seule; mais, bien, par un corps avide d'eau, tel que le chlorure calcique fondu, la potasse calcinée, la chaux vive, etc., avec lequel on mélange l'alcool et dont on le sépare ensuite par la distillation.

**Propriétés.** — Liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante, agréable et d'une saveur brûlante; p. s.  $0,7978 \doteq + 20^{\circ}$ ;  $0,8151 \doteq 0^{\circ}$ . Il ne se solidifie pas à — 400°. Il entre en ébullition à 78°. Le poids

(1) La transformation de la fécule et du sucre de canne en sucre de raisin sous l'influence de la diastase, la décomposition de l'amygdaline, de la salicine et de la populine par la synaptase, la production d'acide butyrique aux dépens du sucre, et d'acide succinique aux dépens de l'acide malique, tous ces exemples, cités plus haut, sont des phénomènes de fermentation.

#### ÉTHER.

spécifique de sa vapeur est égal à 1,589, son équivalent à l'état gazeux, correspond par conséquent à 4 volumes. Il s'enflamme très-facilement et brûle avec une flamme peu éclairante et qui ne produit pas de suie. Il absorbe promptement l'humidité de l'air; il peut être mélangé en toutes proportions à l'eau; mélangé avec ce liquide, il produit un dégagement de chaleur et se contracte. Cette contraction atteint son maximum lorsqu'on mêle 100 p. ou 1 at. d'alcool, avec 116,23 p. ou 6 at. d'eau. 100 parties en volume de ce mélange renferment 53,939 vol. d'alcool et 49,836 d'eau, la contraction est donc de 3,775 volumes. Le point d'ébullition et la densité de l'alcool augmentent avec la quantité d'eau qu'on y ajoute.

L'alcool est, comme l'eau, le dissolvant d'un très-grand nombre de substances ; il s'unit comme ce liquide avec les sels pour former des composés cristallisables. — C'est à l'alcool que les boissons fermentées doivent leurs propriétés enivrantes.

#### 1. ETHER.

## C4H<sup>5</sup>O.

Formation. — Par l'action des acides sulfurique, phosphorique ou arsénique, du chlorure zincique anhydre et de quelques autres chlorures métalliques analogues, à une température de 140°, sur l'alcool qu'ils décomposent en eau et en éther.

**Préparation.** — On chauffe jusqu'à l'ébullition, c'est-à-dire, jusqu'à + 440°, dans une cornue munie d'un excellent réfrigérant, un mélange de 9 parties d'acide sulfurique concentré et 5 parties d'alcool hydraté à 85°, et, l'on ajoute pendant l'opération, au moyen d'un tube fixé dans la tubulure de la cornue, autant d'alcool qu'il passe de liquide dans le récipient. Le produit qui distille est composé d'eau et d'éther, et l'on trouve dans la cornue l'acide non altéré et qui peut servir à préparer de cette manière des quantités indéterminées d'éther.

L'éther obtenu contient de l'alcool qui s'est volatilisé avec lui sans s'altérer, surtout si, par une addition trop brusque de ce derhier, on a abaissé la température beaucoup au-dessous de + 140°. Il contient souvent de l'acide sulfureux, si, en n'ajoutant pas d'alcool, on a laissé



la température s'élever beaucoup au-dessus de + 140°, ce qui permet un commencement de décomposition de l'acide par l'éther. On le débarrasse de ces deux corps en l'agitant avec une dissolution d'hydrate potassique. On laisse l'éther, séparé de l'eau avec laquelle il était mélangé, en contact avec du chlorure calcique fondu ou de la chaux vive qui lui enlève l'eau qu'il tenait en dissolution; puis on le soumet à la distillation.

**Propriétés.** — Liquide incolore, très-mobile, très-réfringent, d'une odeur et d'une saveur caractéristiques et pénétrantes.

P. s. à  $+20^{\circ} = 0,713$ , à  $0^{\circ} = 0,736$ . Très-volatil; il bout déjà à  $+35^{\circ},5$ . La densité de sa vapeur = 2,557. A l'état de gaz, son éq. correspond donc à 2 volumes. A  $-31^{\circ}$ , il se prend en une masse cristalline. Il est très-combustible et brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse; sa vapeur forme avec l'air un mélange éminemment détonnant. Les vapeurs d'éther sont anésthésiques. Il n'est pas miscible à l'eau. Cependant l'eau dissout  $\frac{1}{10}$  de son vol. d'éther, et l'éther dissout.  $\frac{1}{30}$  de son vol. d'eau. On peut le mélanger en toutes proportions à l'alcoul.

Sulfates éthyliques. Si l'on dissout peu à peu de l'éther dans de l'acide sulfurique concentré en s'opposant à l'élévation de la température, ou si l'on fait absorber par très-petites quantités et en empêchant de même toute élévation de température, de la vapeur d'acide sulfurique anhydre par de l'alcool également anhydre; ou enfin, si l'on sature le même acide par du gaz oléfiant desséché, C'H:, on obtient un composé cristallisé, très-fusible, déliquescent et non fumant qui a pour formule C'H'S'. Si on laisse ce corps attirer peu à peu l'flumidité de l'air, il se transforme en devenant liquide en sulfate éthylique (acide éthionique),  $=\dot{\mathbf{H}}^2 + \mathbf{C}^4\mathbf{H}^5\mathbf{O}\mathbf{S}^4$ , qui forme avec les alcalis des sels neutres, cristallisables et qui renferment 2 atomes de bases. Si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition cet acide mélangé avec de l'eau, il se transforme en acide sulfurique et en un second sulfate éthylique, l'acide iséthionique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{4}\mathbf{H}^{5}O\ddot{\mathbf{S}}^{2}$ , dont les sels se comportent comme les éthionates. Si l'on verse avec précaution la solution du sel barytique dans l'acide sulfurique, on obtient de l'acide iséthionique isolé en dissolution. C'est, comme l'acide éthionique, un liquide épais, acide, qu'on peut chauffer jusqu'à 150° sans qu'il se décompose. Sa dissolution aqueuse portée à l'ébullition, n'est pas altérée. Ses sels sont cristallisables; ceux de chaux, de baryte et de plomb sont solubles. Leurs dissolutions chauffées seules ou avec un excès d'alcali, n'éprouvent pas de décomposition, et l'on ne peut en séparer ni alcool ni éther.

*Ethylène* (gaz oléfiant), C'H<sup>4</sup>. On l'obtient en faisant agir l'acide sulfurique à une température de 165°, sur l'alcool qui est décomposé en eau et en gaz oléfiant. Cette décomposition est complète lorsqu'on fait arriver dans un mélange de 100 p. d'acide et 30 p. d'eau, dont le point d'ébullition est 165°, un couránt très-faible de vapeur d'alcool, en ayant soin de ne pas amener assez d'alcool, pour que le volume de l'acide subisse de changement pendant l'opération. On se procure l'éthylène d'une manière plus simple, en chauffant un mélange de 1 p. d'alcool avec 6 p. d'acide sulfurique concentré; on obtient dans ce cas différents produits secondaires de décomposition et notamment, à la fin de l'opération, une grande quantité d'acide sulfureux et une matière ulmique solide et noire (1).

Gaz incolore, p. s. = 0,978. Il ne se liquéfie qu'à - 400°. Il brûle avec une flamme éclairante, il est décomposé, au rouge blanc, en charbon et en hydrogène.

Il donne avec l'acide sulfurique, un composé qui a pour formule  $C^{4}H^{4}S^{4}$ . (V. p. 431).

Lorsqu'il est humide, il s'unit au chlore à volume égal, sous l'influence de la lumière diffuse, pour former un liquide oléagineux, le chlorure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>Gl<sup>2</sup>. Liquide incolore, d'une odeur éthérée; p. s. = 1,280 à 0°; il bout à 84°,5 et la densité de sa vapeur est 3,45; son équivalent correspond par conséquent à 4 volumes. Il est insoluble dans l'eau.

Il n'est pas décomposé par une dissolution d'hydrate potassique dans l'eau, mais avec une solution alcoolique de la même base, il donne immédiatement du chlorure potassique et un nouveau corps, le *chlo*-



<sup>(1)</sup> On obtient en outre ce gaz mélangé à d'autres produits, lorsqu'on décompose par la chaleur rouge, de la houille, des corps gras, ou des résines (Cf. 1 re partie, p. 47).

rure acétylique, C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>Gl, qui se sépare de l'alcool sous forme de vapeur, à une faible chaleur. Gaz d'une odeur alliacée faible; il se condense à — 17°. On déduit de la production de ce corps que le chlorure éthylique est à proprement parler C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>Gl + HGl. Si l'on sature le chlorure éthylique par du chlore sec et qu'on l'expose ensuite à l'action directe des rayons solaires, il se transforme, en même temps qu'il se produit du chloride hydrique, en un autre corps liquide, le chloride acétylique, C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>Gl<sup>3</sup>, dont le poids spécifique est, à l'état liquide, 1,422 et, à l'état gazeux, 4,60. Il bout à 115°. Mis en contact avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, le chloride acétylique donne naissance à du chlorure potassique et se transforme en un autre liquide, C<sup>4</sup>H<sup>2</sup>Gl<sup>2</sup>, dont la densité == 1,250 et qui bout à + 40°.

Par l'action progressive et prolongée du chlore sur le chlorure éthylique et par l'action simultanée de la lumière, on peut lui enlever encore d'autres équivalents d'hydrogène. A la fin, on obtient un corps oléagineux, C'HCl<sup>5</sup>, dont la densité = 1,663 et qui bout à +  $153^{\circ}$ . Ce composé, mis en contact avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, donne du chlorure potassique et se transforme en C<sup>4</sup>Gl<sup>4</sup>. Ce chloride carboneux a une densité de 1,619 et bout à 122°. Mais si l'on expose, à l'action simultanée des rayons solaires et du chlore gazeux en excès, le corps C<sup>4</sup>HCl<sup>5</sup>, il se transforme en chloride carbonique cristallisé, C'Gl<sup>6</sup> (sesquichloride carbonique. V: 1<sup>re</sup> partie, p. 66). On peut l'obtenir en beaux cristaux, en le sublimant ou en le faisant cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Il a une odeur de camphre, fond à 160° et bout à 180°. Le poids spécifique de sa vapeur = 8,16 et son équivalent correspond à 4 volumes. On le prépare ordinairement par voie directe, en soumettant à l'action de la lumière solaire un mélange de chlorure éthylique et d'un grand excès de chlore. On l'obtient aussi directement, en faisant agir du chlore sur le chloride carboneux liquide.

Le brome et l'iode se combinent immédiatement avec l'éthylène pour former des composés analogues au chlorure éthylique,  $C^{4}H^{4}Br^{2}$ , et  $C^{4}H^{4}I^{2}$ . Le premier est liquide; le second, qu'on obtient le plus facilement, à une température de 50°, est solide, cristallisé, d'une odeur pénétrante; il est sublimable sans décomposition, dans l'éthylène ga-

zeux; mais il se décompose très-facilement sous l'influence de la lumière. Le bromure éthylique subit les mêmes transformations que le chlorure éthylique, mais on ne peut obtenir que  $C^{4}H^{3}Br$  et  $C^{4}H^{3}Br^{3}$ . Le bromide et l'iodide carboniques n'ont pu jusqu'ici être obtenus.

Chlorure platinico-éthylique, 2KGI + (4PtGI + C'H'). On obtient ce sel platinique double en prismes jaune citron, brûlant avec flamme lorsqu'on les chauffe, en versant dans une dissolution alcoolique de chlorure platinique de petites quantités de chloride hydrique et de chlorure sodique, chauffant doucement et pendant longtemps le mélange et le saturant ensuite avec le carbonate potassique. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, il se décompose.

## 2. COMBINAISONS DE L'OXYDE ÉTHYLIQUE AVEC LES ACIDES.

Sous l'influence des oxacides qui ne jouissent pas des propriétés oxydantes, l'alcool se sépare en eau et en oxyde éthylique, qui entre en combinaison avec l'acide qui opère la décomposition de l'alcool, et peut ainsi donner naissance à un très-grand nombre d'alcools, dans lesquels l'eau que renferme l'alcool ordinaire est remplacée par un acide. On doit considérer ces éthers composés, ainsi qu'on les nomme. comme des combinaisons copulées, analogues aux corps gras, et non pas comme des sels où l'oxyde éthylique jouerait le rôle de base; car ces composés ne peuvent pas, comme les véritables sels, donner avec d'autres sels des produits de double décomposition. Ceux de ces éthers qui renferment un atome d'acide sont neutres, ceux qui en contiennent 2 sont acides et forment avec les bases des sels analogues aux sulfobenzoates, par exemple. La copule de l'acide, l'oxyde éthylique, C'H<sup>5</sup>O = É, ne peut pas être isolée. L'équivalent gazeux de ses composés correspond à 4 volumes. Si on le sépare à l'aide de bases énergiques de l'acide auquel il est uni, il s'empare de 1 équivalent d'eau et se présente sous forme d'alcool. L'oxyde éthylique est isomère de l'éther, qui est cependant un autre corps et qui doit avoir une autre constitution, puisqu'il pe produit pas avec les acides de semblables éthers composés, et qu'il ne forme pas d'alcool avec l'eau.

Les hydricides, au contraire, se décomposent en présence de l'alcool, de telle sorte qu'ils en séparent 2 équivalents d'eau, tandis que le ra-

dical de l'acide s'unit à celui de l'oxyde éthylique, l'éthyle, C'H<sup>5</sup>, pour former des composés haloïdes analogues aux éthers. Si l'on met en contact, par exemple, d'une certaine manière, ces combinaisons haloïdes avec un sulfure alcalin, il en résulte un sulfure éthylique correspondant.

Nous n'étudierons ici que les composés éthyliques les plus remarquables. Il existe aussi des acides dont on n'a pu jusqu'ici préparer les éthers. — On ne peut obtenir les éthers composés de la plupart des acides faibles, que par l'action simultanée de l'acide sulfurique ou du chloride hydrique.

Sulfate éthylique, C'H'OS (Ether sulfurique). Il n'est pas parfaitement connu. La combinaison acide, qu'on nomme acide sulfovinique ou sulfate éthylique,  $\dot{\mathbf{H}} + C^{4}\mathbf{H}^{\bullet}O\ddot{\mathbf{S}}^{2}$ , s'obtient en mélangeant, peu à peu, et en évitant l'élévation de température, parties égales d'alcool à 85°, et d'acide sulfurique. Pour séparer l'acide sulfurique libre qu'il contient, on l'étend d'eau avec laquelle on le laisse en contact pendant 24 heures; on sature par le carbonate barytique, on sépare par filtration le sulfate insoluble du sulfate éthylico-barytique dissous, et l'on fait cristalliser en évaporant le liquide avec précaution. On isole le composé acide, en précipitant exactement sa dissolution par l'acide sulfurique; on ne peut l'amener, par la concentration dans le vide et à froid, qu'en consistance d'un liquide épais et très-acide. Si l'on chauffe une dissolution étendue de sulfate éthylique, ce corps se décompose en alcool et en acide sulfurique; si la solution est concentrée, en acide sulfurique et en éther. Cette dernière décomposition s'opère dans le mélange primitif non étendu d'acide sulfurique et d'alcool, notamment lorsque l'alcool est avec l'acide dans le rapport de 1 : 2 et que l'on chauffe le mélange jusqu'à son point d'ébullition, c'est-à-dire, jusqu'à 140°. C'est sur ce fait que semble reposer principalement la formation de l'éther.

Ce composé acide forme avec toutes les bases des sels pour la plupart bien cristallisés, et dont la composition est calquée sur celle du sulfate éthylico-barytique, très-soluble, bien cristallisé, et qui a pour formule  $\dot{B}a + C^4H^5O\ddot{S}^2$ . On les obtient comme le sel barytique, ou, par double décomposition, à l'aide de ce dernier et des sulfates des autres bases.

Digitized by Google

Distillés avec de l'hydrate potassique, ils donnent un sulfate et de l'alcool. Le bisulfate éthylique est isomère de l'acide iséthionique, dont il diffère, néanmoins essentiellement, par ses propriétés.

Sulfate éthylico-éthérolique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OS + C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>.S (huile de vin pesante). On l'obtient en distillant un sel alcalin anhydre de l'acide précédent, après l'avoir mêlé avec de la chaux vive; ou bien par la distillation d'un mélange de 1 p. d'alcool avec 2 1/2 p. d'acide sulfurique concentré. Liquide incolore, de consistance oléagineuse, d'une saveur et d'une odeur aromatiques; p. s. 1,133; peu soluble dans l'eau. Chauffé avec de l'eau, il se décompose en sulfate éthylique qui se dissout, et en éthérolé, C<sup>4</sup>H<sup>4</sup> (huile de vin légère), qui nage sur l'eau, sous forme d'une huile; l'éthérolé bout à 280°. Avec le temps, il se produit dans ce mélange un corps polymère, l'éthérine, qui cristallise par le refroidissement. L'éthérine constitue des prismes incolores, durs, insolubles dans l'eau; fusibles à 110° et volatils.

Nitrate éthylique (éther nitrique), C'H<sup>5</sup>ON. On l'obtient en distillant un mélange, à poids égaux, d'acide nitrique et d'esprit de vin concentré, dans lequel on a dissout  $\frac{1}{50}$  de son poids d'urée. Sans l'addition de ce dernier corps, l'acide et l'alcool agissent violemment l'un sur l'autre, se détruisent et produisent du nitrite éthylique. Liquide incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur à la fois douce et brûlante; p. s. 1,112; il bout à 85°. On ne peut pas le mélanger avec l'eau; il brûle avec une flamme blanche, et sa vapeur, fortement chauffée, fait explosion.

Nitrite éthylique (éther nitreux), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>ON. On l'obtient en mélangeant de l'acide nitreux liquide (4) avec de l'alcool hydraté refroidi, auquel cas l'éther se sépare immédiatement; ou bien en faisant arriver l'acide nitreux gazeux dans l'alcool et condensant par un refroidissement convenable les vapeurs de nitrite éthylique qui se dégagent. Liquide jaune pâle, très-mobile, d'une odeur de fruit agréable; p. s. 0,947; il

(1) Obtenu en chauffant doucement un mélange de 1 p. de fécule et 10 p. d'acide nitrique concentré et en condensant les vapeurs dans un récipient refroidi à l'aide de glace.

1.00

Digitized by Google

bout à 46°,5, par conséquent, il se gazéifie l'été à la température ordinaire; on ne peut pas le mêler avec l'eau.

Phosphate éthylique (éther phosphorique),  $\dot{H}^{*}$  + C'H<sup>5</sup>OP. Il forme avec les bases des sels cristallisables. On l'obtient en chauffant un mélange d'acide phosphorique sirupeux et d'alcool. Liquide acide, épais et miscible à l'eau. Chauffé fortement, il donne de l'alcool, de l'éther et de l'huile de vin.

Le phosphate di-éthylique,  $\dot{\mathbf{H}} + (\mathbf{2C^{4}H^{5}O}) \stackrel{\mathbf{P}}{\mathbf{P}}$ , se produit lorsqu'on fait absorber peu à peu de la vapeur d'alcool à de l'acide phosphorique anhydre. En distillant son sel plombique cristallisé et fusible, on obtient l'éther phosphorique,  $\mathbf{3C^{4}H^{5}O}$ .  $\mathbf{PO^{5}}$ , liquide d'une odeur éthérée.

Hyperchlorate éthylique (éther perchlorique), C<sup>+</sup>H<sup>5</sup>OGI. On le prépare en distillant un mélange de sulfate potassico-éthylique et d'hyperchlorate barytique. Liquide incolore, d'une odeur agréable, plus dense que l'eau. Il produit de terribles explosions lorsqu'on le chauffe, et quelquefois spontanément; aussi sa préparation exige-t-elle les plus grandes précautions.

Silicate éthylique (éther silicique), 3C'H<sup>5</sup>O.Si. Il se produit par l'action réciproque de l'alcool et du chloride silicique. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, d'une densité de 0,983, et qui bout à 165°. Il brûle avec une flamme éclairante et en répandant une fumée blanche d'acide silicique. Il se transforme, peu à peu, au contact de l'air humide, en alcool et en acide silicique transparent et opalin.

Carbonate éthylique (éther carbonique),  $C^4H^5O\ddot{C}$ . On ne peut l'obtenir que par l'action du sodium sur l'oxalate éthylique. Liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable; p. s. 0,975; il est insoluble dans l'eau et bout à 125°. Gazeux, son équivalent égale 2 volumes. — Si l'on sature par l'acide carbonique libre une dissolution, dans l'alcool anhydre, d'hydrate potassique récemment fondu, en refroidissant considérablement le vase qui la renferme, il se produit un sel cristallisé en lamelles d'un éclat nacré qui a pour formule C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O $\ddot{C}$  + K $\ddot{C}$ , et se décompose instantanément, au contact de l'eau, en alcool et en bicarbonate potassique. Ce sel est soluble dans l'alcool; l'éther le précipite de sa dissolution dans ce liquide à l'état cristallin.

> · Digitized by Google

Oxalate éthylique (éther oxalique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OG. On l'obtient en distillant ensemble 1 p. de bioxalate potassique, 1 p. d'alcool et 2 p. d'acide sulfurique. Quand une petite quantité d'alcool et d'éther ordinaire ont passé, l'éther oxalique distille; après l'avoir lavé quelquefois avec de l'eau, on le soumet de nouveau à la distillation. — Liquide incolore, d'une odeur faible *sui generis*; p. s. 1,093; il bout à 183°; il n'est pas miscible à l'eau, mais ce liquide le transforme bientôt en alcool et en acide oxalique. L'ammoniaque caustique le transforme en alcool et en oxamide (p. 295). Mis en contact avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il se transforme en alcool et en *oxamate éthylique* (oxaméthane).

Oxamate éthylique (oxaméthane), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O.C<sup>4</sup>NH<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Prismes brillants, fusibles à 100°, sublimables à 220°, solubles sans décomposition dans l'eau et dans l'alcool ; sa dissolution aqueuse se transforme cependant par l'ébullition en alcool et en bioxalate ammonique.

Carbamate éthylique (uréthane), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O.C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>NO<sup>3</sup>. On l'obtient en faisant agir une dissolution concentrée d'ammoniaque sur le carbonate éthylique, ou bien par l'action du chloride cyanique gazeux sur l'alcool pur; dans ce dernier cas, il se produit en même temps de l'éthyle chloré. Grands cristaux incolores, fusibles au-dessous de 100°, volatils sans décomposition à 180°. Très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'acide que contient cet éther ne peut pas être isolé.

Allophanate éthylique (éther allophanique),  $C^4H^5O.C^4H^5N^2O^5$ . On l'obtient en faisant passer dans l'alcool la vapeur de l'acide cyanique hydraté. Prismes incolores, insipides, inodores, solubles dans l'eau chaude. Il se décompose par la distillation en alcool et en acide cyanurique. L'acide allophanique ne se produit que de cette manière; on peut le séparer de l'éther et le combiner à d'autres bases, mais on ne peut pas l'isoler. Lorsqu'il se sépare des bases il se décompose, en s'emparant des éléments de 1 atome d'eau, en acide carbónique et en urée. Il renferme les éléments de 2 atomes d'acide cyanique et de 3 atomes d'eau.

Cyanurate éthylique (éther cyanurique),  $C^{18}H^{15}N^{3}O^{6}$  (=  $3C^{4}$  $H^{5}O.C^{6}N^{3}O^{3}$ ?). On l'obtient en distillant ensemble du cyanurate et du sulfate éthylico-potassiques. Il cristallise en grands prismes incolores, inodores et insipides, fusibles à 85° et entrant en ébullition à 276°

Digitized by Google

Il est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Il ne donne pas d'alcool, lorsqu'on le traite par la potasse caustique (V. *Ethylamine*).

Cyanate éthylique (éther cyanique),  $C^{4}H^{5}O.C^{2}NO$ . On l'obtient, en même temps que le précédent, en distillant ensemble le cyanate et le sulfate éthylico-potassiques. Liquide mobile, d'une odeur extrêmement pénétrante, plus léger que l'eau, au contact de laquelle il se transforme en acide carbonique et en un corps cristallisable,  $C^{10}H^{12}N^{2}O^{2}$ . (*Diéthyl-urée*).

Tartrate éthylique (éther tartrique),  $\dot{H} + C^4 H^5 O \overline{Tr}^2$ . Il se produit lorsqu'on chauffe pendant longtemps une dissolution d'acide tartrique dans l'alcool. Prismes inodores, d'une saveur douce et acide, déliquescents à l'air, fixes. Cet acide s'unit aux bases pour former des sels. Le racémate éthylique est tout à fait analogue à cet éther.

Citrate éthylique (éther citrique), C' $H^{\circ}O.\overline{Ci}$ . On l'obtient en faisant passer du chloride hydrique, |jusqu'à saturation, dans une dissolution alcoolique bouillante et saturée d'acide citrique. Huile limpide, jaunâtre, d'une odeur faible et d'une saveur désagréable; p. s. 1,142; il n'est pas miscible à l'eau et se décompose facilement par la chaleur.

Aconitate éthylique (éther aconitique', C'H<sup>s</sup>OAcn. Liquide incolore, d'une odeur aromatique; p. s. 1,074; il bout en se décomposant à 236°.

Malate éthylique (éther malique). Il se produit comme le citrate éthylique, mais lorsqu'on distille le liquide obtenu, il se transforme en fumarate éthylique.

Fumarate éthylique (éther fumarique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OFu. Liquide oléagineux, d'une odeur de fruit, plus dense que l'eau, avec laquelle il ne se mêle pas. L'ammoniaque caustique le transforme en alcool et en fumaramide (V. p. 306).

Succinate éthylique (éther succinique),  $C^{4}H^{5}OSc$ . On le prépare comme le citrate éthylique. Liquide oléagineux, incolore, d'une odeur faible; p. s. 1,036; il bout à 214°. Insoluble dans l'eau. Il se transforme au contact de l'ammoniaque, en alcool et en succinamide (V. p. 308).

Benzoate éthylique (Ether benzoïque), C'H'OBz. On l'obtient en

distillant l'acide benzoïque avec de l'alcool et du chloride hydrique fumant, ou en dissolvant l'oxychloride benzoïlique dans l'alcool (V. page 388). Liquide incolore, épais, d'une odeur agréable; p. s. 1,054; il distille à 209° sans se décomposer. Il est insoluble dans l'eau, qui ne le décompose pas. Chauffé à 209°, en contact du gaz ammoniac, il se transforme en alcool et en benzamide (V. p. 309).

Opianate éthylique (éther opianique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OOp. On ne peut l'obtenir qu'en faisant agir l'acide sulfureux sur un mélange d'alcool et d'acide opianique. Prismes déliés, incolores, fusibles déjà dans l'eau bouillante, dans laquelle l'opianate éthylique est insoluble. Soluble dans l'alcool et sublimable.

Stéarate éthylique (éther stéarique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OStr. On l'obtient en saturant par le chloride hydrique gazeux une solution alcoolique d'acide stéarique. Aiguilles déliées, brillantes, inodores, insipides, fusibles à 30°, se prenant par le refroidissement en une masse analogue à la cire. Le stéarate éthylique est fixe et insoluble dans l'eau.

Margarate éthylique (éther margarique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OMgr. On le prépare comme le précédent. Lamelles cristallines, très-brillantes, inodores et insipides, fusibles à 21°5; susceptible d'être distillé sans se décomposer.

Oléate éthylique (éther oléique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O.Ol. Huile incolore, inodore, nageant sur l'eau.

*Elaïdate éthylique* (éther élaïdique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OEI. Huile incolore, inodore, d'une densité de 0,868, distillant sans décomposition à 370°.

*Œnanthate éthylique* (éther œnanthique), C'HO. Oe. Il constitue un élément du vin et de l'eau-de-vie de grains et il passe, surtout à la fin, avec l'huile empyreumatique dans la distillation de l'eau-de-vie. On l'obtient en distillant les lies de vin. — Liquide incolore, mobile, d'une odeur forte, vineuse; p. s. 0,862; il bout à 225°; il est insoluble dans l'eau.

Butyrate éthylique (éther butyrique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OBu. Il se produit instantanément et se sépare lorsqu'on mélange à de l'acide sulfurique, une dissolution d'acide butyrique dans son poids d'alcool. Liquide incolore, mobile, d'une odeur de fruits très-agréable; p. s. 0,902; il bout à

Digitized by Google

119°; il est peu soluble dans l'eau. L'ammoniaque le transforme en butyramide (V. p. 367).

Cinnamate éthylique (éther cinnamique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OCin. Liquide incolore, d'une odeur de canelle; p. s. 1,13; il bout à 260°; il est insoluble dans l'eau.

Anisate éthylique (éther anisique), C'H'OAn. Liquide oléagineux, incolore, d'une odeur d'anis, plus dense que l'eau; il bout à 250°, il est facilement décomposable.

Chloranisate éthylique (éther chloranisique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>O.C<sup>16</sup>H<sup>6</sup>GlO<sup>5</sup>. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore desséché dans le précédent. Prismes brillants, très-fusibles, et sublimables; insolubles dans l'eau.

Salycilate éthylique (éther salycilique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OSa. Huile incolore, d'une odeur très-agréable, plus dense que l'eau; entrant en ébullition à 225°; peu soluble dans l'eau. L'éther salycilique se combine sans se décomposer avec 1 éq. de base pour former des sels.

Orcellinate éthylique (éther orcellinique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OOr. On l'obtient directement en dissolvant l'acide orcellinique dans l'alcool et en concenrant la dissolution. Prismes déliés, inodores, fusibles à 420°, sublimables, solubles dans l'eau bouillante. L'orcellinate éthylique se combine aux bases sans se décomposer.

Sulfocarbonate éthylique (éther sulfo-carbonique), acide xanthogénique,  $\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{C}^4 \mathbf{H}^5 \mathbf{O} \mathbf{C}^{''_2}$ . Si l'on dissout jusqu'à neutralisation dans le sulfide carbonique une solution alcoolique d'hydrate potassique, et qu'on refroidisse, peu à peu, jusqu'à 0° le liquide obtenu, il se sépare de la dissolution un sel très-soluble dans l'eau, cristallisé en prismes incolores, le sulfocarbonate éthylico-potassique,  $\mathbf{K} + \mathbf{C}^4 \mathbf{H}^5 \mathbf{O} \mathbf{C}^2$  (4). Les autres bases forment des sels analogues à celui-là. On obtient les sels insolubles, par double décomposition, à l'aide du sel potassique.

Si l'on arrose le sel potassique avec de l'acide sulfurique étendu il se sépare du sulfocarbonate éthylique, sous forme d'une huile, plus dense que le liquide, incolore, d'une odeur forte, qu'on lave avec de l'eau

<sup>(1)</sup> Dont on peut aussi représenter la formule de cette manière :  $(\ddot{\mathbf{K}} + \mathbf{C}^{4}\mathbf{H}^{5}\mathbf{O}\ddot{\mathbf{C}}^{2}) + \mathbf{2}(\ddot{\mathbf{K}} + \mathbf{C}^{4}\mathbf{H}^{5}\mathbf{S}\ddot{\mathbf{C}}^{2}).$ 

# 442 COMBINAISON DE L'ÉTHYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.

froide à plusieurs reprises en ayant soin de ne pas l'agiter. Ce corps s'altère promptement à l'air. Chauffé à 24° il commence déjà à se décomposer, s'échauffe spontanément, au point de bouillir, et se transforme en alcool et en sulfide carbonique.

## **3. COMBINAISON DE L'ÉTHYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.**

Chlorure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>Cl. On sature de l'alcool avec le chloride hydrique gazeux, on fait bouillir le liquide obtenu dans un appareil à dégagement de gaz, on fait passer le chlorure éthylique gazeux, qui se dégage, dans de l'eau à 25°, pour le purifier, puis on le condense ensuite dans un récipient refroidi à 0° au moins. — Liquide incolore, très-mobile, d'une odeur agréable; p. s. 0,874; il bout à 12° et, par conséquent, il est gazeux à la température ordinaire. Il brûle avec une flamme bordée de vert, et en produisant du chloride hydrique gazeux. Il est peu soluble dans l'eau. Mis en contact avec une solution alcoolique de potasse caustique il se transforme en alcool et il forme en même temps du chlorure potassique.

Bromure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>Br et lodure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>I. On les obtient comme le chlorure, ou bien en mettant en contact du phosphore, du brome ou de l'iode sous de l'alcool, soumettant à la distillation et séparant du produit, au moyen de l'eau, le composé qui s'est formé. Tous deux sont incolores, d'une odeur analogue à celle du chlorure éthylique; mais ils sont tous deux plus lourds que l'eau; le premier bout à 40°, le second à 72°.

Cyanure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>C<sup>2</sup>N. On l'obtient en distillant un mélange de cyanure et de sulfate étylico-potassiques. Liquide incolore, d'une odeur alliacée, vénéneux; p. s. 0,787. Il bout à 82° et n'est pas miscible à l'eau. Chauffé avec de la potasse caustique, il se transforme en ammoniaque et en propionate potassique (V. p. 344). Si on le fait tomber goutte à goutte sur du potassium, la réaction est très-énergique, et il se produit, outre du cyanure potassique, un corps volatil, la Cyanéthyline, C<sup>16</sup>H<sup>15</sup>N<sup>3</sup>, base organique polymère du cyanure éthylique. Cette base, qui cristallise en lamelles incolores, inodores et insipides, est peu soluble dans l'eau, fusible et sature les acides.

Sulfocyanure éthylique, C'H5C'NS2. On l'obtient en distillant en-



semble des dissolutions concentrées de sulfocyanure potassique et de sulfate éthylico-calcique. Liquide d'une odeur analogue à celle du précédent; p. s. 1,020; entrant en ébullition à 146° et non miscible à l'eau.

## 4. COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE AVEC LE SOUFRE, LE SÉLÉNIURE, LE TELLURE, L'ANTIMOINE ET LES MÉTAUX.

Sulfure éthylique, C'H 'S. Le meilleur moyen pour l'obtenir consiste à faire arriver du chlorure éthylique gazeux dans une solution alcoolique de monosulfure potassique et à distiller le produit. On sépare ensuite, par l'eau, le sulfure déthylique du liquide qui distille et qui contient de l'alcool. Liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante, très-désagréable; p. s. 0,825; il bout à 75°; il brûle avec une flamme bleue en répandant l'odeur de l'acide sulfureux.

Le bisulfure éthylique, C' $H^{s}S^{2}$ , se forme lorsqu'on distille un mélange de bisulfure potassique et de sulfate éthylico-potassique, tous deux en dissolution; liquide incolore, d'une odeur très-désagréable, d'une densité précisément égale à celle de l'eau; insoluble dans ce liquide; entrant en ébullition à 151°. En remplaçant le bi-sulfure potassique par KS<sup>3</sup>, on obtient un sulfure éthylique, C' $H^{s}S^{3}$ , tout à fait analogue.

Sulfhydrate éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>S<sup>2</sup> (C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>S.HS), Mercaptan (alcool dans lequel l'oxygène est remplacé par le soufre). On l'obtient en distillant un mélange de deux dissolutions concentrées de sulfhydrate potassique et de sulfate éthylico-potassique. On mêle pour cela, 2 p. d'acide sulfurique à une partie d'alcool; après 24 heures, on neutralise le mélange avec KC, on y dissout ensuite exactement autant d'hydrate potassique qu'on a employé de carbonate, on décante la solution de KS obtenue, on sature par le sulfide hydrique gazeux, et on soumet le tout à la distillation. Liquide mobile, incolore, d'une odeur excessivement désagréable; p. s. 0,831; entrant en ébullition à 36°. On ne peut pas le mélanger avec l'eau; il s'enflamme très-facilement.

Avec beaucoup d'oxydes métalliques, le mercaptan se décompose de telle sorte que  $\frac{1}{6}$  de son hydrogène se combine avec l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et que la moitié de son soufre forme un sulfure métallique qui entre en combinaison avec le sulfure éthylique, pour

produire des corps solides dont la composition correspond à celle de la combinaison de mercure, qui est, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>SHgS. On obtient ce dernier composé en mettant en contact de l'oxyde mercurique et du mercaptan qui se combinent l'un à l'autre avec un dégagement considérable de chaleur. Il cristallise dans l'alcool en lamelles blanc d'argent, brillantes; il est très-fusible; le sulfide hydrique le fait repasser à l'état de mercaptan en produisant HgS, et c'est un moyen qu'on peut employer pour purifier le mercaptan brut.

Sulfocarbonate éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>S.CS<sup>2</sup>. On l'obtient en même temps que du chlorure potassique, en faisant arriver du chlorure éthylique gazeux dans une solution alcoolique de sulfocarbonate potassique (préparé en traitant une solution alcoolique d'hydrate potassique par le sulfide hydrique, et en saturant avec le sulfide carbonique). — Liquide jaune, oléagineux, d'une odeur alliacée, plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Avec le sulfure potassique, il forme du sulfocarbonate potassique et du sulfure éthylique.

Séléniure éthylique, C'H<sup>5</sup>Se. On l'obtient en distillant une solution de protoséléniure potassique avec du sulfate éthylico-potassique. Liquide jaune pâle, plus dense que l'eau, d'une odeur détestable. Le séléniure éthylique se comporte tout à fait comme un radical organique. L'acide nitrique l'oxyde et le transforme en nitrate éthylico-sélénique ; de la dissolution de ce dernier, le chloride hydrique précipite du chloroséléniure éthylique, C'H<sup>5</sup>SeGl, qui est une huile dense de couleur jaune pâle.

Le sélénhydrate éthylique (mercaptan sélénié), C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>Se<sup>2</sup> se comporte comme le sulfhydrate éthylique, mais il a une odeur encore plus insupportable que ce dernier.

Tellurure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>Te. On l'obtient tout à fait comme le séléniure éthylique, seulement, en raison de la facilité avec laquelle s'oxyde la dissolution pourpre de tellurure potassique, il faut remplir d'acide carbonique les vases dans lesquels on opère. C'est un liquide orange, plus lourd que l'eau ét d'une odeur repoussante.

Ce tellurure se comporte tout à fait comme un radical organique. Il se dissout dans l'acide nitrique qui le fait passer à l'état de *nitrate telluro-éthylique*, dont la base, C'H<sup>5</sup>TeO, qui a une réaction alcaline, peut être isolée et combinée avec d'autres acides avec lesquels elle

Digitized by Google

forme des sels cristallisables. L'acide sulfureux les réduit à l'état de tellurure éthylique oléagineux. Le chloride hydrique en précipite du chloro-tellurure éthylique incolore, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>TeCl, l'iodide hydrique de l'iodotellurure éthylique pulvérulent, jaune orangé, C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>TeI, qui fond à 50°; il se prend par le refroidissement en une masse rouge jaunâtre, formée de grande lames cristallines. Avec l'ammoniaque liquide le composé chloré produit instantanément du sel ammoniac et de l'oxychlorure telluro-éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>TeO + C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>TeCl. Le chloride hydrique précipite de la dissolution de ce sel du chloro-tellurure éthylique. L'iodotellurure éthylique se comporte de la même manière.

ARSÉNIURES ÉTHYLIQUES. Lorsqu'on mêle de l'iodure éthylique avec de l'arséniure sodique, préalablement mélangé à du sable afin de diminuer l'intensité de la réaction, et qu'on distille le tout dans un appareil rempli d'acide carbonique, on obtient un liquide éminemment infect et spontanément inflammable dans l'air. C'est un mélange d'arséniure biéthylique et d'arséniure triéthylique, qu'on peut séparer par la distillation opérée avec précaution dans une atmosphère d'acide carbonique, parce que l'arséniure triéthylique, qui constitue la plus grande partie du liquide obtenu, étant le plus volatil des deux, distille le premier.

Arséniure biéthylique, C<sup>8</sup>H<sup>1</sup> As. C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur alliacée infecte, spontanément inflammable dans l'air. Il bout à 190°; il est plus dense que l'eau, à laquelle il ne se mêle pas. Il se comporte tout à fait comme un radical, et se combine avec 4 éq. d'oxygène, de chlore, etc.

Arséniure triéthylique, C<sup>12</sup>H<sup>15</sup>As. Liquide incolore, mobile, trèsréfringent, d'une odeur alliacée infecte; p. s. 1,151. Il ne se mêle pas à l'eau; il bout à 140°. Il fume à l'air, mais ne s'enflamme que lorsqu'on le chauffe. Il se comporte aussi tout à fait comme un radical et se combine avec 2 éq. d'oxygène, de soufre, d'iode, etc.

Arséniure triéthylique, C<sup>16</sup>H<sup>20</sup>As. Appelé aussi Arsénéthylium parce qu'on le considère comme de l'ammonium dont l'arsenie remplace le nitrogène, et l'éthyle l'hydrogène. On ne le connaît jusqu'à présent qu'en combinaison. On l'obtient à l'état de composé iodé, cristallisé, en mélangeant de l'arséniure triéthylique avec de l'iodure éthylique. Si l'on traite la solution aqueuse de ce composé iodé par l'oxyde argentique,

on obtient l'oxyde de ce corps  $C^{16}H^{20}AsO$ , à réaction alcaline et trèssoluble dans l'eau. En saturant la même dissolution par le chloride hydrique, on se procure le composé chloré en cristaux incolores et déliquescents.

Antimoniure éthylique ou stibéthyle,  $C^{12}H^{15}Sb$  (=  $3C^{4}H^{5}$ . + Sb). On le prépare en distillant l'antimoniure potassique avec l'iodure éthylique. La réaction est si énergique, qu'il faut mélanger l'antimoniure potassique avec du sable. Il faut avoir soin également de remplir l'appareil à distillation d'acide carbonique. — Liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau; p. s. 1,324; entrant en ébullition à 158° et répandant une odeur d'oignon; il fume à l'air, puis s'enflamme, et brûle avec une flamme éclairante.

C'est un radical. Mis, peu à peu, en contact avec l'air il s'oxyde et se transforme en oxyde stybéthylique,  $C^{12}H^{15}SbO^2$ , qui forme avec les acides des sels neutres cristallisables, renfermant 2 at. d'acide. De la dissolution de ses sels, le chloride hydrique précipite le chlorure stibéthylique,  $C^{12}H^{15}SbGl^2$ , liquide incolore et dense. L'iodure stybéthylique,  $C^{12}H^{15}SbGl^2$ , cristallise en prismes incolores, très-fusibles. Le sulfure stibéthylique,  $C^{12}H^{15}SbS^2$ , est obtenu en faisant bouillir, avec du soufre, une dissolution de stibéthyle dans l'éther. Il cristallise en petits prismes brillants, fusibles et d'une odeur désagréable.

Bismuthure éthylique, C<sup>1</sup><sup>2</sup>H<sup>15</sup>Bi. On l'obtient à l'aide du bismuthure potassique et de l'iodure éthylique. C'est un liquide dense, fixe et d'une odeur très-désagréable, qu'on extrait de la masse à l'aide de l'éther. Il fume à l'air et s'enflamme spontanément ; il se comporte également comme un radical.

Stannure éthylique, C'H'Sn. C'est un liquide épais, dense, insoluble dans l'eau, d'une odeur très-piquante; il entre en ébullition et se décompose à 150°. Il s'oxyde à l'air et passe à l'état d'oxyde stannéthylique, C'H'SnO, blanc amorphe; il est insoluble dans l'eau, mais se combine aux acides pour former des sels. Traité par le chloride hydrique, il donne du chlorure stannéthylique, C'H'SnGl, cristallisé, volatil et très-odorant. Le zinc sépare de la dissolution aqueuse de ce dernier corps, du stannéthyle oléagineux.

L'iodure stannéthylique cristallise en longs prismes jaune pâle, d'une odeur très-pénétrante; il fond facilement et bout à 240°. Il est très-soluble dans l'alcool chaud et peu soluble dans l'eau. L'ammoniaque précipite de sa dissolution du stannéthyle. C'est la matière première qui sert à la préparation de tous les composés de stannéthyle; on l'obtient en chauffant à 160°, de l'iodure éthylique et de l'étain. Il se produit également par l'action prolongée des rayons solaires sur le même mélange.

En faisant réagir le stannure sodique sur l'iodure éthylique, on peut encore produire plusieurs autres composés d'éthyle et d'étain, composés qui se comportent tous comme des radicaux.

Zincure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>Zn. On l'obtient en chauffant à 150°, de l'iodure éthylique avec un excès de zinc (V. *Ethyle*). C'est un liquide limpide, qui s'enflamme spontanément à l'air lorsqu'il est en quantité considérable et qui, lorsqu'il y en a peu, se transforme petit à petit en oxyde zincéthylique blanc basique. Il se décompose instantanément au contact de l'eau en iodide hydrique et en hydrure éthylique.

Hydrargure éthylique, C'H<sup>5</sup>Hg. On ne le connaît jusqu'ici qu'à l'état de combinaison. L'iodhydrargure éthylique, C'H'HgI, se produit lorsqu'on met en contact, sous l'influence de la lumière diffuse, un mélange d'iodure éthylique et de mercure. Il se prend alors, peu à peu, en une masse cristalline incolore. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, fusible et sublimable.

## 5. ÉTHYLAMINE ET SES DÉRIVÉS.

*Ethylamine*, C'H'N, ou ammoniaque dans laquelle 1 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. d'éthyle  $= NH^2C^4H^5$ . On l'obtient en chauffant pendant longtemps à 100°, dans un long tube fermé, un mélange d'iodure éthylique et d'ammoniaque caustique; ou en saturant par l'ammoniaque gazeuse une solution d'iodure éthylique dans un volume égal d'alcool absolu, et en chauffant la dissolution en vase clos jusqu'à ce que l'eau n'en sépare plus d'iodure éthylique. L'iodure éthylique est alors transformé en iodure éthylammonique, qu'on peut obtenir sous forme solide par évaporation.

Un autre mode de préparation de ce corps consiste à faire bouillir du cyanate ou du cyanurate éthyliques (V. p. 438) avec une lessive de potasse, qui les transforme en acide carbonique et en éthylamine dont on recueille la solution aqueuse pour la saturer de chloride hydrique et la faire évaporer.

En chauffant modérément un de ces sels d'éthylamine avec de la potasse, on en sépare l'éthylamine qui se dégage à l'état gazeux, on la fait passer, pour la dessécher, dans un tube rempli d'hydrate potassique et on la recueille enfin dans un vase refroidi au-dessous de 0°.

Liquide mobile, entrant en ébullition à + 18°, d'une odeur presque identique à celle de l'ammoniaque; p. s. 0,696; combustible, miscible à l'eau, caustique, alcaline; c'est une base plus énergique que l'ammoniaque. Le chlorure éthylammonique,  $NH^{3}C^{4}H^{5}Gl$ , constitue de grands cristaux lamelleux, fusibles, sublimables, déliquescents et très-solubles dans l'alcool, ce qui permet de le séparer d'avec le sel ammoniac.

L'éthylamine forme avec l'acide cyanique une urée, C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, cristallisable, homologue de l'urée ordinaire, C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, à laquelle elle est tout à fait analogue. On obtient le même corps en dissolvant le cyanate éthylique dans l'ammoniaque.

Diéthylamine, C<sup>8</sup>H<sup>1</sup>N = NH2C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>. Elle se produit lorsqu'on chauffe de l'éthylamine avec du bromure éthylique; son bromure se sépare alors en aiguilles jaunes. Liquide très-volatil, très-inflammable, miscible à l'eau et fortement alcalin. Il forme avec l'acide cyanique l'urée qui a pour formule C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup> (V. p. 439).

Triéthylamine,  $C^{12}H^{15}N = N, 3C^{4}H^{5}$ . On l'obtient en chauffant le bromure éthylique avec la diéthylamine; le liquide ainsi obtenu se prend en une masse aiguillée, cristalline de bromure. Liquide incolore, léger, très-alcalin, peu soluble dans l'eau.

Phényléthylamine (éthylaniline), C'<sup>6</sup>H'<sup>1</sup>N == NH.C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>C'<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. On l'obtient en chauffant l'aniline anhydre avec l'iodure éthylique, ce qui donne naissance à des cristaux d'iodure de ce corps. Liquide incolore, d'une densité de 1,954; entrant en ébullition à 204°. Exposé à l'air, il devient promptement brun. Il forme avec les acides des sels cristallisables trèssolubles.

Cyanphényléthylamine,  $C^{18}H^{11}N^2$ . C'est également une base, qu'on obtient à l'aide du cyanogène et du corps précédent. Elle se comporte comme la cyaniline (V. p. 416).

Oxyde tétréthylammonique,  $C^{16}H^{20}NO = N4C^{4}H^{5}$ .O. A l'état d'hydrate, il constitue des cristaux déliés, très-déliquescents; il a une

saveur amère et alcaline, et c'est un alcali si puissant qu'il saponifie les graisses et précipite les sels métalliques de leurs dissolutions. Mais il se décompose déjà à 100° en triéthylamine, en gaz oléfiant et en eau. Son chloroplatinate ressemble beaucoup au chloroplatinate ammonique. On obtient le tétréthylammonium, lorsqu'on expose à la chaleur un mélange de triéthylamine et d'iodure éthylique, qui s'échauffe alorsconsidérablement et se prend en une masse blanche d'iodure tétréthylammonique, C<sup>1</sup><sup>6</sup>H<sup>2</sup><sup>0</sup>NI, qu'on peut également obtenir en grands cristaux. Chauffé jusqu'à son point de fusion, il se décompose en iodure éthylique et en triéthylamine. La dissolution de potasse n'en sépare aucune base volatile. L'oxyde argentique donne avec lui de l'iodure argentique et de l'oxyde tétréthylammonique libre. Avec l'acide cyanique, il forme une urée qui a pour formule C<sup>18</sup>H<sup>2</sup><sup>0</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

## 6. ETHYLE.

## C⁴Ħ⁵.

Si l'on chauffe à 150°, dans un tube scellé à la lampe, de l'iodure éthylique et du zinc, ou si l'on expose de l'iodure éthylique avec du mercure à l'action directe de la lumière solaire, il se produit de l'iodure zincique, du zincure éthylique, de l'éthyle libre, de l'éthyléne et de l'hydrure éthylique. Si on refroidit fortement le tube et qu'on en ouvre l'extrémité, les deux derniers gaz s'échappent d'abord, puis ensuite l'éthyle se dégage, et on le recueille sur du mercure. C'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée ; d'une densité de 2,046, son équiv. gazeux correspond par conséquent à 2 vol. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. On peut le liquéfier à + 3°, en le soumettant à une pression de  $2\frac{1}{2}$  athmosphères. Il ne se combine pas immédiatement avec les autres corps, et l'on croit qu'il pourrait bien être une modification isomérique du véritable éthyle susceptible d'entrer en combinaison et auquel il serait ce qu'est l'éthyléne à l'éther.

Hydrure éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>6</sup> =  $HC^{4}H^{5}$ . C'est le corps qui se produit dans la décomposition citée plus haut; mais on l'obtient plus facilement en chauffant à 150°, dans un tube fermé, un mélange d'iodure éthyli-

29

### ALDÉHYDE.

que, d'eau et de zinc; dans ce cas, il y a, de plus, formation d'iodure et d'oxyde zinciques. Gaz combustible.

## 7. ALDÉHYDE (1).

# C'H'O'.

**Formation.** — Par l'action des corps oxydants sur l'alcool auquel ils enlèvent 2 at. d'hydrogène pour former un nouveau radical, l'acétyle, en laissant les éléments nécessaires pour constituer l'aldéhyde.

Préparation. - On soumet à la distillation un mélange d'alcool, d'acide sulfurique étendu et d'hyperoxyde manganique (2), en recueillant le produit dans un récipient fortement refroidi et en continuant à distiller jusqu'à ce que le liquide qui passe commence à avoir une réaction acide. Le produit de la distillation est un mélange d'aldéhyde, d'eau et de divers autres corps secondaires qu'on soumet à une nouvelle distillation au bain-marie, avec son poids de chlorure calcique, en prolongeant l'opération jusqu'à ce que moitié du liquide employé ait distillé. Ce nouveau produit est mélangé avec un volume égal d'éther, puis saturé par l'ammoniaque gazeuse, en même temps qu'il est fortement refroidi. L'aldéhyde se combine alors avec l'ammoniaque, pour former un corps solide, qui se dépose dans l'éther en cristaux incolores. On peut isoler l'aldéhyde, en distillant ce composé avec de l'acide sulfurique étendu (3) et en refroidissant fortement le récipient. Pour le débarrasser de l'eau, on le distille à une température de 30° au plus sur du chlorure calcique anhydre.

(1) Sous le nom d'aldéhydes, on comprend surtout un groupe de corps qui sont avec les alcools et les acides qui en dérivent, dans un rapport tel qu'en s'emparant de 2 at. d'oxygène, ils se transforment en ces acides. On compte donc parmi les aldéhydes l'essence d'amandes amères, celle de cannelle, l'acétone, etc. On peut les considérer comme les hydrates des oxydes inférieurs des radicaux des acides formés par les alcools.

(2) 4 p. d'alcool à 80°, 6 p. d'acide sulfurique, 4 p. d'eau et 6 p. de manganèse pulvérisé.

(3) 2 p. de ce composé dissoutes dans 2 p. d'eau et mélangées avec 3 p. d'acide sulfurique étendu de 4 p. d'eau et refroidi.

#### ALDÉHYDE.

**Propriétés.** — Liquide incolore, mobile, d'une odeur suffocante caractéristique; entrant en ébullition à + 21°; d'une densité de 0,79; très-combustible. L'aldéhyde se mêle à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Au contact de l'air, elle absorbe de l'oxygène et se transforme en acide acétique. Sa dissolution aqueuse, chauffée avec de l'hydrate potassique, devient brune, et il s'en sépare un corps brun résineux. Chauffée avec du nitrate argentique et une très-petite quantité d'ammoniaque, elle réduit l'argent, qui se dépose sur le verre sous forme d'un enduit blanc et miroitant.

Mise en contact avec quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, l'aldéhyde se transforme, en peu de temps, en un liquide isomère d'une odeur agréable, qui ne se mêle pas à l'eau; ce corps bout à 81° et ne s'oxyde pas à l'air. Dans certaines circonstances, qu'on ne connaît pas très-bien, elle se transforme spontanément en deux autres corps polymères cristallisables, dont l'un fond à + 2° et se sublime, et dont l'autre n'est ni fusible, ni sublimable à 100°.

L'aldéhyde peut être considérée comme de l'oxyde acétylique hydraté, C' $\mathbf{H}^{3}$ O.H (1).

L'aldéhydate ammonique, C'H'O'NH<sup>3</sup>, constitue des rhomboèdres brillants, incolores, d'une odeur faible, fusibles et susceptibles d'être distillés sans se décomposer; très-solubles dans l'eau, solubles sans décomposition dans la potasse caustique. Ce n'est cependant pas une base.

Acide trigénique,  $\dot{H} + C^8 H^6 N^3 O^3$ . On l'obtient, en même temps qu'un vif dégagement d'acide carbonique, lorsqu'on fait agir l'acide cyanique hydraté sur l'aldéhyde. Petits prismes incolores, peu solubles dans l'eau ; fusibles, mais avec décomposition et production de leukol (V. p. 323). Il renferme les éléments de 2 at. d'acide cyanique et de 1 at. d'aldéhydate ammonique.

Thialdine, C12H13NS4. Base organique qu'on obtient immédiatement

(1) Si l'on tient de l'éponge de platine ou même une lame de ce métal, chauffée au rouge à la surface de l'alcool ou de l'éther, elle reste incandescente, en même temps qu'il se produit un corps volatil qui attaque vivement les yeux et dont la nature n'est pas connue.

## ACIDE ACÉTIQUE.

cristallisée, en faisant arriver un courant de sulfide hydrique dans une solution d'aldéhydate ammonique. Elle constitue de grands cristaux incolores et brillants; elle est douée d'une odeur désagréable; elle fond à 43° et peut être distillée avec de l'eau. Elle est très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau. Les sels qu'elle forme avec le chloride hydrique et l'acide nitrique cristallisent bien. On pourrait la considérer comme de l'ammoniaque copulée à 2 at. de bisulfure allylique. Avec le sélénide hydrique, elle donne la *sélénaldine* qui lui est tout à fait analogue.

Alanine, C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>NO<sup>4</sup>. C'est également une base, qu'on obtient en mélangeant une solution d'aldéhydate ammonique avec du cyanide hydrique, en y ajoutant un excès de chloride hydrique, puis évaporant. Le mélange de sel ammoniac et de chlorhydrate alanique ainsi obtenu, on extrait le dernier sel par l'alcool et on le décompose ensuite par l'oxyde plombique hydraté. Dans la dissolution filtrée, on précipite l'oxyde plombique par le sulfide hydrique. — L'alanine constitue des prismes rhomboïdaux, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, d'une saveur douce, et en partie sublimables. Lorsqu'on la traite par l'acide nitreux, il se dégage du nitrogène, et elle se transforme en acide lactique, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>O<sup>5</sup>.

## 8. ACIDE ACÉTIQUE.

# **İ** + C'H<sup>3</sup>0<sup>3</sup>.

Formation. — Par l'oxydation immédiate de l'aldéhydate exposée à l'air; au moyen de certains corps oxydants qui facilitent l'oxydation de l'alcool au contact de l'air. L'alcool pur ou dilué ne passe point spontanément à l'état d'acide acétique. On obtient encore ce derniercomposé dans la distillation sèche du bois.

L'acide chlorique concentré, mélangé à l'alcool, l'échauffe et le transforme en acide acétique concentré, en dégageant du chlore.

L'alcool, mis en contact avec du noir de platine pulvérulent (4).

(1) V. 1re partie, p. 241.

s'échauffe, absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en acide acétique concentré.

Sous l'influence de certaines substances organiques qui agissent comme le platine, l'alcool étendu absorbe, à la température de + 20° à + 30°, l'oxygène de l'air et se transforme en acide acétique. C'est à cela que les sucs de plantes fermentés et contenant, par conséquent, de l'alcool, doivent la propriété de devenir acides au contact de l'air. C'est de cette manière que se produit le *vinaigre*, qui est un mélange d'acide acétique avec beaucoup d'eau et, accidentellement, de petites quantités de substances étrangères.

On obtient le vinaigre par l'acidification spontanée du vin, de la bière, des sucs de fruits fermentés additionnés d'une petite quantité d'acide acétique et exposés dans des vases ouverts à un courant d'air dans des locaux chauffés modérément. Ou bien, par une acidification analogue du moût de bière fermenté ou d'un mélange d'eau, d'eau-devie, de miel et de levain de pâte. Le mieux est de le préparer par le procédé accéléré, dans, lequel les liquides qu'on veut acidifier sont disposés de manière à présenter la plus grande surface possible au contact de l'air, but que l'on atteint en les faisant couler lentement à travers un tonneau élevé rempli de copeaux de hêtre, et dont les parois sont percées de petits trous qui facilitent l'introduction de l'air. Les copeaux doivent auparavant avéir été imbibés de vinaigre.

On peut débarrasser l'acide acétique des impuretés auxquelles il est mélangé dans le vinaigre par la distillation de celui-ci, néanmoins l'eau ne peut pas en être ainsi séparée. On la sépare par la saturation de l'acide avec une base et l'évaporation.

**Préparation de l'acide acétique.** — Par la distillation de 1 at. d'acétate sodique anhydre avec 2 at. d'acide sulfurique concentré (=1:1,18); ou par la distillation d'un mélange intime de parties égales d'acétate plombique anhydre et de bisulfate potassique fondus  $(\ddot{K}\ddot{S} + \ddot{H}\ddot{S})$ .

**Propriétés.** — Liquide caustique incolore, d'une odeur pénétrante et agréable, d'une saveur très-acide; p. s. 1,063; il fume un peu au contact de l'air, bout à + 119°. Sa vapeur a une densité de 2,09. Elle est inflammable et brûle avec une flamme bleue; il cristallise à + 5° en lamelles transparentes et brillantes, et ne fond plus alors qu'à

## ACÉTATES.

+ 16°. On peut le mélanger en toutes proportions avec l'eau. Un mélange de parties égales d'acide et d'eau a, comme l'acide pur, un poids spécifique égal à 1,063. Un mélange de 77,2 d'acide et 22,8 d'eau a une densité de 1,097.

Acide acétique anhydre. On l'obtient en laissant couler, peu à peu, de l'oxychlorure phosphorique (p. 309) sur de l'acétate sodique fondu et en distillant le tout. C'est un liquide mobile, très-réfringent, d'une odeur très-forte, analogue à celle de l'acide ordinaire; p. s. = 1,073. Il bout à 137°,5. Il ne se dissout que peu à peu dans l'eau, pour former de l'acide hydraté. Le poids spécifique de sa vapeur est 3,52 et son équivalent correspond à 2 volumes.

### ACÉTATES.

Acétate potassique, KAc. Masse solide, blanche, très-déliquescente, difficilement cristallisable.

Acétate sodique, NaAc + 6aq. Cristaux transparents, prismatiques, efflorescents dans l'air sec, et très-solubles.

Les acétates barytique, strontique et calcique sont des sels cristallisables, très-solubles dans l'eau.

Acétate aluminique, ÄlAc<sup>3</sup>. Masse amorphe, gommeuse, très-soluble et d'une saveur astringente.

Acétate ferreux, FeAc. Prismes verts, très-solubles.

L'acétate ferrique s'obtient en saturant l'acide acétique par l'oxyde ferrique hydraté; il est amorphe; sa solution est brun jaune foncé.

Acétate zincique, ZnAc + 3aq. On le prépare en dissolvant le métal dans l'acide acétique, ou en précipitant l'acétate plombique par du zinc. Grands cristaux d'un éclat nacré, inaltérables au contact de l'air. Sa dissolution est complétement précipitée par le sulfide hydrique.

Acétate plombique, PbAc + 3aq. (Sucre de plomb). On le prépare en grand par la dissolution de la litharge pulvérisée dans l'acide acétique distillé. Prismes incolores, brillants, peu efflorescents, vénéneux, d'une saveur douceâtre et repoussante. Très-soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool. Chauffé fortement, le sel anhydre fond, un tiers de son acide se décomposant en acide carbonique et en acétone. Le résidu

## ACÉTATES.

solidifié est composé de  $Pb^{3}\overline{Ac}^{2}$ , très-soluble dans l'eau, cristallisant dans sa dissolution évaporée à consistance sirupeuse, en lamelles d'un éclat nacré.

On obtient un sel plus basique encore,  $Pb_3Ac$ , en faisant digérer une solution d'acétate plombique (PbAc + 3aq.) avec de l'oxyde plombique, ou en mélangeant cette dissolution avec un peu d'ammoniaque. Aiguilles très-tendres, d'un éclat soyeux, ou masse blanche amorphe. Les dissolutions de ces deux sels basiques ont une réaction alcaline et sont transformées en solution de sel neutre par l'acide carbonique. On obtient le sel le plus basique,  $Pb_{Ac}$ , par la précipitation des deux derniers sels, au moyen de l'ammoniaque caustique, ou par leur macération avec un excès d'oxyde plombique. Poudre blanche, formée de très-petits cristaux et très-peu soluble dans l'eau.

Acétate cuivrique,  $Cu^{\Lambda c}$  + aq. Cristaux rhomboéd riques, vert foncé, opaques. Très-peu soluble dans l'eau. A une basse température, il cristallise avec 5 équiv. d'eau en cristaux bleus transparents, qui se transforment déjà à + 30° en un agrégat de cristaux verts du sel précédent.

On prépare le verdet,  $\dot{C}uH + \dot{C}uAcH^{5}$ , en faisant réagir du vinaigre ou des marcs de raisin acides sur des feuilles de cuivre. Masse bleue, ou vert bleu, formée de très-petits cristaux, en partie soluble dans l'eau avec dépôt d'un sel plus basique encore.

Acétate cuprico-calcique,  $\dot{C}u\overline{A}c + \dot{C}a\overline{A}c + 8aq$ . Il cristallise en beaux prismes bleus; on l'obtient en dissolvant dans l'acide acétique étendu, 3. p. de verdet et l'hydrate formé par 1 p. de chaux.

Acétate mercureux, HgAc. Lamelles cristallines déliées, légères et d'un brillant nacré; très-peu soluble. On l'obtient directement ou par double décomposition à l'aide de KAc et de HgN. L'acétate mercurique est également cristallisable, mais il est beaucoup plus soluble.

Acétate argentique, ÅgAc. Aiguilles brillantes, déliées, flexibles, très-peu solubles; aussi peut-on l'obtenir par double décomposition.

Acétate ammonique,  $\dot{NH}^{4}Ac$ . On ne peut l'obtenir à l'état solide qu'en saturant l'acide acétique concentré, par l'ammoniaque gazeuse. Lorsqu'on concentre sa dissolution, il se transforme en un sel acide Celui-ci s'obtient à l'état de masse déliquescente, cristalline, rayonnée et

## ACIDE CHLORO-ACÉTIQUE.

susceptible d'être distillée par la sublimation du sel potassique avec le sel ammoniac.

Acétate éthylique (éther acétique), C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OAc. On le prépare en distillant un mélange de 10 p. d'acétate sodique cristallisé, 15 p. d'acide sulfurique et 6 p. d'alcool à 80°.

C'est un liquide très-mobile, d'une odeur très-agréable et rafraîchissante; p. s. 0,905 à 17°; il bout à + 78°, il est très-combustible. Il est soluble dans 11 p. d'eau; mais il se transforme promptement au contact de ce liquide en acide acétique et en alcool. — Il a la même composition centésimale que l'aldéhyde.

Acétamide, C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>NO<sup>2</sup>. On l'obtient par l'action prolongée de l'ammoniaque sur l'acétate éthylique. Cristallisé, il est soluble dans l'eau; fusible à 78°, entrant en ébullition à 221°.

Acide sulfacétique,  $\dot{H}^2 + C^4 H^2 O^2 \ddot{S}^2$ . On l'obtient en dissolvant l'acide sulfurique anhydre dans l'acide acétique pur et en chauffant le mélange. Si, après avoir étendu d'eau ce liquide, on le sature par la baryte, on obtient du sulfacétate barytique cristallisé. L'acide isolé constitue des cristaux incolores, renfermant 3 éq. d'eau, fusibles à 63° et très-solubles. Sa dissolution est décomposée par la chaleur.

Acide chloro-acétique,  $\dot{H} + C^4 Gl^3 O^3$  (1). Si l'on verse de l'acide acétique pur dans un grand vase rempli de chlore gazeux et qu'on l'expose à l'action des rayons solaires, il se transforme en cristaux incolores d'acide chloro-acétique. Ce corps fond à 40° et bout à 195° sans se décomposer; sa saveur est franchement acide, il est inodore et déliquescent à l'air. Il forme des sels neutres avec les bases. Le sel argentique est cristallisable et très-peu soluble. Chauffé avec un excès d'hydrate potassique, il se décompose en acide carbonique et en chloride formylique, C<sup>2</sup>HGl<sup>5</sup>. Il repasse à l'état d'acide acétique, au contact de l'amalgame de sodium ou sous l'influence d'un faible courant électrique.

1.Ju

On yoit que le groupe N joue le rôle de chlore et remplace l'hydrogène



<sup>(1)</sup> On peut le considérer aussi comme un acide oxalique copulé =  $\dot{\mathbf{H}} + (C^2O^3.C^2Gl^3)$ .

### NITROFORME.

dans les substances organiques. Jusqu'ici on n'a pas pu obtenir l'acide nitro-acétique directement par l'action de l'acide nitrique sur l'acide acétique, mais obtenue par voie indirecte la série nitro-acétique est devenue déjà assez riche en composés. Ainsi nous savons que l'acide fulminique est un amide dérivant des acides carbonique et nitro-acétique : nous savons, de plus, que par des traitements convenables on a fait dériver de l'acide nitro-acétique plusieurs corps dont le plus remarquable est l'acétonitryle trinitré, C<sup>4</sup>3NH. C'est une substance incolore ou blanche, d'une odeur qui rappelle celle du chlore et de l'acide hyponitrique, il est volatil à la température ordinaire, fusible à 41°; soluble dans l'éther sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble mais en se décomposant dans l'alcool. Chauffé brusquement jusqu'à 215°, il produit de terribles explosions.

Ce corps traité par l'hydrogène donne un nouvel acide le binitroammonyle qui a pour composition C<sup>4</sup>2N.NH<sup>4</sup>. Ce qui est remarquable, c'est que ce corps qui renferme le groupe  $NH^4$  n'est pourtant pas un sel ammoniacal, car, à froid, il ne dégage pas d'ammoniaque avec la potasse caustique.

On sait que l'acide acétique, dans certaines circonstances, donne naissance à du gaz des marais et à de l'acide carbonique ; de même que l'acide chloro-acétique produit de l'acide carbonique et du chloroforme, qui n'est autre chose qu'un dérivé chloré du gaz des marais. Dans les mêmes circonstances l'acétonitryle trinitré se décompose en ammoniaque, en acide carbonique et en un nouveau corps analogue au chloroforme, le *nitroforme*, C<sup>2</sup>H. $\vec{SN}$ , ciest-à-dire, du gaz des marais contenant 3 at. de $\vec{N}$  au lieu de 3 at. d'hydrogène.

L'intervention du groupe  $\ddot{N}$  permet aux métaux de se substituer à l'hydrogène, car le nitroforme est un acide très-énergique. Le nitroforme est solide, il cristallise en cubes incolores, fusibles à 15°, peu solubles dans l'eau; solubles dans l'alcool et dans l'éther, non volatils sans décomposition. Chauffé brusquement il fait explosion. L'acétonitryle trinitré et le nitroforme, contenant un grand excès d'oxygène, une fois enflammés, présentent le phénomène curieux de brûler complétement dans une atmosphère d'acide carbonique. Enflammés, ils brûlent tranquillement à l'air sans explosion.

# 458 COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE AVEC LE CHLORE.

## COMBINAISONS DE L'ACÉTYLE AVEC LE CHLORE.

Par l'action du chlore sur l'éther et sur le chlorure éthylique, on obtient des composés dont on peut considérer l'acétyle comme le radical.

L'éther, placé dans du chlore gazeux et soumis à l'action de la lumière solaire, s'enflamme; mais si l'on fait agir le chlore en excès sur de l'éther refroidi et dans l'obscurité, il se produit premièrement un liquide qui entre en ébullition à 180° et qui a pour formule C'H'GlO.

Si l'on continue à faire passer du chlore gazeux dans ce liquide exposé à la lumière diffuse et qu'on chauffe, il se produit à la fin un liquide oléagineux, incolore, C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>Gl<sup>2</sup>O (1), qui ne se mêle pas à l'eau, d'une densité de 1,50 et d'une odeur de fenouil. Mélangé à une solution alcoolique de potasse, il se décompose en chlorure et en acétate potassiques. Si l'on expose le corps précédent à l'action de la lumière solaire, en continuant à faire agir sur lui le chlore, on obtient comme produit final C<sup>4</sup>Gl<sup>5</sup>O (2) (perchlorure éthylique), corps cristallisé en prismes incolores, fusibles à 69°, se décomposant à 300° en sesquichloride carbonique, C<sup>2</sup>Gl<sup>5</sup>, et en C<sup>2</sup>Gl<sup>2</sup>O, liquide piquant, fumant à l'air; p. s. 1,603; entrant en ébullition à 118°.

Le chlorure éthylique, versé goutte à goutte dans le chlore gazeux et exposé à la lumière diffuse, s'y enflamme. Dans l'obscurité, le même corps, mis en contact avec un excès de chlore gazeux, se transforme, peu à peu, en sesquichloride carbonique, C'Gl<sup>6</sup>. Cependant, si on laisse exposé à l'action des rayons solaires du chlore et un excès de chlorure éthylique gazeux, il se produit un liquide, C'H'Gl<sup>2</sup>, incolore, d'une odeur éthérée agréable, et qui entre en ébullition à 64°.

Si, après avoir recouvert ce corps d'une couche d'eau, on continue à y faire passer du chlore sous l'action simultanée de la lumière directe, il se transforme en *chlorure acétylique*, C'H<sup>3</sup>Gl<sup>2</sup>. Liquide incolore, fluide, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau; p. s. 1,372; il entre en ébullition à 75°. Au contact d'une dissolution alcoolique de

(2)  $C^2O^3 + 5C^2Cl^3$ ?

 $<sup>(1) = 2</sup>C^{4}H^{3}Gl^{3} + C^{4}H^{3}O^{7}$ ?

## ACETONE.

potasse, il se transforme en chlorure et en acétate potassiques (Cf. le chlorure acétylique polymère de ce dernier, p. 433).

Par l'action prolongée du chlore sur le chlorure acétylique, on obtient successivement les composés C<sup>4</sup> $H^2$ Gl<sup>4</sup>, C<sup>4</sup>HCl<sup>5</sup>, et enfin le chlorure carbonique cristallisé, C<sup>4</sup>Gl<sup>6</sup>.

L'acétate éthylique, C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>O<sup>4</sup>, refroidi fortement et saturé par le chlore, se transforme en C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>Gl<sup>2</sup>O<sup>4</sup> (1). Ce dernier corps est liquide, incolore, non miscible à l'eau, d'une odeur d'acide acétique; d'une densité de 1,50; avec la potasse, il produit du chlorure et de l'acétate potassiques.

Si, au contraire, on expose à l'action prolongée de la lumière solaire de l'acétate éthylique et du chlore en excès, on obtient C<sup>8</sup>Gl<sup>8</sup>O<sup>4</sup> (2), huile incolore, d'une odeur pénétrante, d'une densité de 1,79 qui ne bout qu'à une température très-élevée, en se décomposant. Avec l'eau, il se décompose en chloride hydrique et en acide chloro-acétique.

## 9. ACÉTONE.

## C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup> (3).

Formation. — Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique concentré dans un tube chauffé au rouge sombre, ou qu'on calcine l'acétate d'une base puissante, l'acide acétique se décompose en acide carbonique et en acétone. Le moyen le plus simple pour obtenir ce corps, consiste à distiller un mélange de 2 p. d'acétate plombique cristallisé et de 1 p. de chaux vive, et à rectifier ensuite le produit sur du chlorure calcique.

**Propriétés.** — Liquide neutre, inflammable, incolore, d'une odeur caractéristique pénétrante, d'une saveur mordante; p. s. 0,814; entrart en ébullition à 56°. Miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Acétonine, C<sup>18</sup>H<sup>18</sup>N<sup>2</sup>. Une dissolution d'acétone dans l'ammoniaque

- (1)  $C^{4}H^{3}Cl^{5} + 2C^{4}H^{5}O^{5}$ ?
- $(2) = 2C^2O^3 + 2C^4Cl^{s?}$
- (3) Aldéhyde de l'acide propionique ?

459

Digitized by Google

## ACÉTONE.

abandonne, par l'évaporation spontanée, un sirop incristallisable, incolore, qui, versé dans le nitrate argentique, réduit l'argent comme l'aldéhydite ammonique, et se transforme, peu à peu, de lui-même, en acétonine. Ce corps se produit immédiatement lorsqu'on chauffe à 100°, dans un tube fermé, de l'acétone saturée par l'ammoniaque. — Liquide incolore, d'une réaction alcaline, d'une odeur urineuse, d'une saveur brûlante. Très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans la potasse caustique. Le bioxalate et le chloroplatinate sont cristallisables.

Thiacétonine, C'<sup>8</sup>H'<sup>9</sup>NS<sup>4</sup>. On l'obtient en faisant agir le sulfide hydrique sur l'acétone saturée d'ammoniaque. Rhomboèdres jaunâtres, très-brillants, d'une réaction alcaline, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans les acides.

Acide acétonique,  $\dot{H} + C^8 H^7 O^5$ . Acide formique copulé à l'acétone. On l'obtient, en même temps que du sel ammoniac, en évaporant un mélange d'acétone, d'acide prussique et de chloride hydrique. Il cristallise en prismes très-solubles dans l'eau, très-acides, fusibles, et se prenant en une masse cristalline par le refroidissement. Chauffé avec de l'hydrate potassique, il dégage de l'acétone. Il forme avec les bases des sels cristallisables.

Chlore et acétone. Lorsqu'on introduit du chlorate potassique dans un mélange d'acétone et de chloride hydrique de concentration moyenne, suivant la durée de son action, un ou plusieurs équivalents d'hydrogène se séparent de l'acétone et sont remplacés par du chlore. Les produits qui en résultent se séparent sous forme de corps oléagineux, corrosifs et d'une odeur très-forte. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et se séparent, par cela même, en grande partie sous forme d'huiles, de la dissolution chauffée à 50°. On obtient les mêmes corps en distillant les acides quinique, citrique et gallique avec du chloride hydrique et du chlorate potassique.

Ce dernier produit a pour composition  $C^6 HGl^5O^2$ . C'est un liquide mobile, d'une odeur très-forte, d'une saveur caustique; p. s. 4,7. Il bout à 190°, il est soluble dans l'eau, et forme, avec 8 at. de ce corps, un composé cristallisé très-fusible.

On doit placer ici, comme appartenant à ce groupe, un corps tout à

### CACODYLE.

fait analogue, C<sup>e</sup>Gl<sup>e</sup>O<sup>2</sup>, qu'on obtient en faisant agir le chlore sur l'acide citrique avec le concours de la lumière.

10. CACODYLE.

## C4H6As (1).

Lorsqu'on distille l'acétate potassique avec de l'acide arsénieux, il se produit, en même temps que de l'acide carbonique et de l'eau, un liquide volatil, spontanément inflammable à l'air, C'H'AsO, qu'on a reconnu être l'oxyde d'un radical composé. Ce radical, C'H'As, peut être isolé, et a fourni le premier exemple d'un corps organique pouvant être obtenu artificiellement, et se comportant exactement dans ses combinaisons comme un corps simple. Il a reçu le nom qu'il porte à cause de son affreuse odeur et des propriétés vénéneuses de la plupart de ses combinaisons.

Cacodyle, C'H'As. On l'obtient en chauffant pendant longtemps à  $110^{\circ}$ , dans une atmosphère d'acide carbonique, du chlorure cacodylique et de la limaille de zinc, et séparant par l'eau le chlorure zincique formé. Après l'avoir desséché à l'aide de la potasse caustique, on le distille dans un tube courbe rempli d'acide carbonique et fermé hermé-tiquement, puis on le purifie par des cristallisations répétées à — 6°.

C'est un liquide limpide comme l'eau, d'une odeur éthérée nauséabonde, cristallisant à — 5° en prismes brillants, et entrant en ébullition à 170°. Il s'enflamme spontanément dans l'air et dans le chlore en répandant des vapeurs blanches épaisses. Il tombe au fond de l'eau dans laquelle il est insoluble; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'unit directement à l'oxygène, au soufre, au chlore, etc., pour former les composés suivants. A 600° environ, il se décompose complétement en arsenic, en gaz oléfiant et en gaz des marais.

<sup>(1)</sup> On peut le considérer comme  $C^4H^3 + AsH^3$ , c'est-à-dire, comme un acétyle copulé à de l'arséniure hydrique, ou bien comme  $2C^2H^3As$ , combinaison de l'arsenic avec le méthyle; ou bien comme As. $C^4H^3.H^3$ , c'est-à-dire, comme un ammonium dans lequel le nitrogène est remplacé par l'arsenic et l'équivalent d'hydrogène par l'acétyle.

#### CACODYLE.

Oxyde cacodylique, C'H'AsO. On l'obtient en distillant un mélange sec de parties égales d'acétate potassique et d'acide arsénieux. Il passe dans le récipient rendu impur par de l'arsenic, de l'acide acétique et de l'acétone, qui nagent au-dessus de lui. On le lave avec de l'eau privée d'air, en ayant soin de le préserver du contact de ce fluide, et on le distille ensuite sur de la potasse caustique dans un appareil rempli d'hydrogène.

On obtient l'oxyde cacodylique en oxydant directement le cacodyle, en le mettant peu à peu en contact avec l'air atmosphérique, ou bien en réduisant l'acide cacodylique au moyen de l'acide phosphoreux.

C'est un liquide très-analogue au cacodyle, doué d'une odeur éminemment repoussante, s'enflammant spontanément à l'air, dans lequel il brùle avec une flamme blanche et en répandant une épaisse fumée; p. s. 1,462; il ne se mêle pas à l'eau. Il entre en ébullition à  $150^{\circ}$ . Il se solidifie à —  $23^{\circ}$ ; éminemment vénéneux.

L'oxyde cacodylique se combine avec les sels et avec les acides. La dissolution, versée dans une solution de chlorure mercurique, y produit un précipité blanc, soluble dans l'eau chaude, et cristallisable par le refroidissement. Ce précipité est une combinaison d'oxyde cacodylique avec 2 at. de chlorure mercurique. Il est inodore; il se transforme, par l'action du chloride hydrique, en chlorures mercurique et cacody-lique.

Acide cacodylique,  $\dot{H} + C^4 H^6 AsO^3$ . Le cacodyle et l'oxyde cacodylique, placés sous l'eau, s'oxydent et passent à l'état d'acide cacodylique, lorsqu'on les soumet à l'action lente de l'air. On le prépare plus rapidement en oxydant l'oxyde cacodylique placé sous l'eau, à l'aide d'oxyde mercurique qui est alors réduit à l'état métallique. L'acide cacodylique cristallise en grands prismes incolores, il a une réaction et une saveur acides, il est incolore, non vénéneux, fusible, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorure stanneux le transforme en chlorure cacodylique, et l'acide phosphoreux le ramène à l'état d'oxyde cacodylique.

Sulfure cacodylique, C'H'ASS. Il résulte de la combinaison directe du soufre avec le cacodyle, ou de la distillation d'un mélange de chlorure cacodylique et de sulfure potassique. Liquide analogue à l'éther, d'une odeur repoussante, très-réfringent; il ne fume pas à l'air et se précipite au fond de l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il se trans-



forme, par l'action du chloride hydrique, en sulfide hydrique et en chlorure cacodylique.

Sulfide cacodylique, C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>AsS<sup>3</sup>. On l'obtient en dissolvant du soufre dans le cacodyle ou dans le sulfure cacodylique. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'éther. Il cristallise en prismes incolores, il a l'odeur de l'assa fœtida ; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, il fond à + 43°, et se décompose par la distillation en soufre et en sulfure cacodylique.

Chlorure cacodylique, C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>AsCl. On l'obtient par la macération de l'oxyde cacodylique dans le chloride hydrique, ou par l'action lente du chlore sur le cacodyle. Liquide incolore, éthéré, ne fumant pas à l'air, d'une odeur irritante et éminemment pénétrante. Il est insoluble dans l'eau, au fond de laquelle il se précipite; il s'enflamme facilement. Il se combine avec les chlorures métalliques. — Le brome et l'iode forment des composés analogues.

Chloride cacodylique, C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>AsCl<sup>3</sup>. On l'obtient par l'action du chloride hydrique gazeux sur l'acide cacodylique. Liquide incolore et inodore. Il se produit en même temps un composé de chloride et d'acide cacodyliques cristallisé en grandes lames.

Cyanure cacodylique, C'H<sup>6</sup>As.C<sup>2</sup>N. On le prépare en distillant l'oxyde cacodylique avec du cyanide hydrique concentré, ou avec une dissolution de cyanure mercurique. Dans le dernier cas, il se sépare du mercure métallique, et il se produit en même temps de l'acide cacodylique. — Il cristallise en prismes d'un éclat adamantin, d'une grandeur peu ordinaire, éminemment volatils, doués d'une "odeur forte; insolubles dans l'eau, fusibles à  $+ 33^\circ$ , et cristallisant par le refroidissement. C'est la plus vénéneuse de toutes les combinaisons du cacodyle.

# 2. ALCOOL MÉTHYLIQUE.

# $C^{2}H^{4}O^{2}$ .

Formation. — Dans la distillation sèche de la cellulose, et, par conséquent, dans l'acide pyrolygneux, provenant de la distillation du bois. Son oxyde, combiné à l'acide salycilique, existe dans l'huile volatile de Gaultheria procumbens, d'où on peut le séparer par la distillation de l'essence avec une lessive de potasse (V. p. 312).

**Préparation**. — On ne peut l'obtenir qu'en grand à l'aide du vinaigre de bois, qu'on traite avantageusement de la manière suivante : On le sature d'abord par l'hydrate potassique, puis on le distille; la partie la plus volatile, qui distille la première (l'esprit de bois), renferme l'alcool méthylique que rendent encore impur d'autres produits volatils. Après l'avoir distillé plusieurs fois avec de la chaux vive, on le met en contact avec un excès de chlorure calcique; puis on distille la masse au bain-marie; les matières étrangères volatiles distillent alors, et l'alcool méthylique reste combiné au chlorure calcique. On dissout ensuite le résidu dans l'eau, puis on sépare l'alcool méthylique par la distillation, et on le purifie, en le distillant de nouveau plusieurs fois sur de la chaux vive.

On peut aussi préparer, à l'aide de l'esprit de bois brut, l'oxalate méthylique volatil et cristallisable, en mélangeant par très-petites portions l'esprit de bois avec un poids égal d'acide sulfurique concentré, et en distillant le mélange brun obtenu sur 2 parties en poids de bioxalate potassique finement pulvérisé. Il passe d'abord un liquide combustible, qui, évaporé à une douce chaleur, laisse pour résidu de l'oxalate éthylique; puis la majeure partie du composé distille et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. On le purifie en l'exprimant et en le plaçant au-dessus d'acide sulfurique concentré, ou bien en le maintenant pendant longtemps en fusion. On en retire ensuite l'alcool, en le faisant bouillir avec de l'eau ou avec une dissolution de potasse.

**Propriétés.** — Liquide incolore, très-mobile, d'une odeur d'alcool caractéristique et d'une saveur brùlante; p. s. 0,798; il bout à 65°, il est combustible et peut être mêlé à l'eau, à l'alcool et à l'éther; il se combine avec la baryte anhydre et avec le chlorure calcique, pour former des composés cristallisables, et facilement décomposables par l'eau.

Il se comporte, dans toutes ses relations avec les autres corps, comme l'alcool. Les acides en séparent 1 at. d'eau, auquel ils se substituent exactement, et donnent ainsi naissance, avec cet alcool, à une longue série de composés analogues à ceux qu'ils forment avec l'alcool éthylique, et desquels les hydrates alcalins régénèrent l'alcool méthylique.

#### ÉTHERS MÉTHYLIQUES.

#### 1. ETHER MÉTHYLIQUE.

## C2H3O.

On l'obtient, mais difficilement à la vérité, en distillant l'alcool méthylique avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré.

Gaz incolore, d'une odeur éthérée, ne pouvant pas encore être condensé à — 16°, combustible, faisant fortement explosion avec le chlore; p. s. 1,617; son équivalent correspond donc à 2 volumes. L'eau en absorbe 37 fois son volume. Il est isomère de l'alcool vinique et de l'oxyde méthylique; mais il diffère de ce dernier par son impuissance à entrer en combinaison avec les acides.

## 2. COMBINAISONS DE L'OXYDE MÉTHYLIQUE AVEC LES ACIDES.

Sulfate méthylique, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>OS. On le prépare en distillant l'alcool méthylique avec 8 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Liquide incolore, oléagineux, d'une odeur d'ail; p. s. 1,324; il entre en ébullition à 188°. A froid, l'eau le décompose lentement et, à la température de l'ébullition, rapidement en alcool méthylique et en  $H + C^2H^3OS^2$ , composé acide qu'on obtient aussi par le simple mélange de 1 p. d'alcool méthylique avec 2 p. d'acide sulfurique. Si l'on évapore avec précaution le liquide, ce corps cristallise en prismes incolores et acides; il forme avec les bases des sels cristallisables. Les sels barytique, calcique et plombique sont très-solubles.

Nitrate méthylique (éther méthyl-nitrique),  $C^2H^3ON$ . Il se forme lorsqu'on mélange 1 p. de salpêtre, 1/2 p. d'alcool méthylique et 1 p. d'acide sulfurique; la masse s'échauffe assez d'elle-même pour que l'éther distille. Si, au contraire, on soumet à la distillation un mélange d'acide nitrique et d'alcool méthylique, ce dernier est détruit et il se forme de l'acide formique.

Liquide incolore d'une faible odeur éthérée ; p. s. 1,182 ; il entre en ébullition à 66°. Sa vapeur chauffée jusqu'à 150° ou enflammée, fait explosion. Il est insoluble dans l'eau.

Oxalate méthylique (éther méthyl-oxalique), C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>OG. On l'obtient 30

#### ÉTHERS MÉTHYLIQUES.

en distillant parties égales d'alcool méthylique, d'acide sulfurique et d'acide oxalique (Cf. p. 464). Il cristallise en tables rhomboïdales, incolores; il est doué d'une faible odeur, fusible à 51° et entre en ébullition à 161°. Il est soluble dans l'eau avec laquelle il se transforme instantanément, par l'action de la chaleur, en acide oxalique et en alcool méthylique.

Oxamate méthylique (oxaméthylane), C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>O.C<sup>4</sup>H<sup>2</sup>NO<sup>5</sup>. On l'obtient en chauffant le corps précédent jusqu'à fusion dans le gaz ammoniac sec. 11 cristallise dans l'alcool en cubes incolores, isomorphes avec l'oxamate éthylique.

Cyanurate méthylique (éther méthyl-cyanurique),  $C^{12}H^{9}N^{3}O^{6}$  (=  $3C^{2}H^{3}O.C^{6}N^{3}O^{3}$ ?). Il se produit dans la distillation du cyanurate potassique avec le sulfométhylate potassique. Il cristallise dans l'alcool en petits prismes, fusibles à 140° et qui entrent en ébullition à 295°. Il ne donne pas d'alcool méthylique quand on le chauffe avec une solution de potasse (V. Méthylamine).

Acétate methylique (éther méthyl-acétique),  $C^2 \mathbf{H}^3 \overline{OAc}$ . Il se trouve dans l'esprit de bois brut; on le prépare comme l'acétate éthylique. Liquide incolore, très-mobile, d'une odeur éthérée agréable; p. s. 0,92; il entre en ébullition à 58°. Il est soluble dans 2 p. d'eau.

Benzoate méthylique (éther méthyl-benzoïque), C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>OBz. On l'obtient en distillant un mélange de 2 p. d'acide benzoïque, 1 p. d'alcool méthylique et 2 p. d'acide sulfurique. Liquide oléagineux, d'une odeur agréable; p. s. 1,10; il bout à 198°. Il est insoluble dans l'eau.

Salycilate méthylique (éther méthyl-salycilique),  $C^2H^3\overline{OSa}$ . On le trouve tout formé dans le Gaultheria procumbens; il constitue la plus grande partie de l'huile volatile qu'on obtient en distillant les feuilles de cette plante avec de l'eau. On le produit en distillant un mélange d'alcool méthylique et d'acides salycilique et sulfurique. Liquide oléagineux, d'une odeur agréable; p. s. 1,18; il bout à 222°; il est à peine soluble dans l'eau. Il se combine sans décomposition avec les bases, pour former des sels cristallisables. Les éthers méthyliques composés des acides gras, sont tout à fait analogues aux éthers éthyliques correspondants.

## **3. COMBINAISONS DU MÉTHYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.**

Chlorure méthylique,  $C^2H^3$ Cl. Il se dégage, lorsqu'on chauffe doucement un mélange de 1 p. d'alcool méthylique, 2 p. de sel de cuisine et 3 p. d'acide sulfurique, ou bien lorsqu'on chauffe le sulfate méthylique avec du sel ordinaire. — Gaz d'une odeur éthérée; p. s. 1,731; il ne peut pas être condensé à — 18°, il brûle avec une flamme bordée de vert. Il est peu soluble dans l'eau.

Bromure méthylique,  $C^2H^3Br$ , et Iodure méthylique,  $C^2H^3I$ . On les obtient tout à fait de la même manière que les composés éthyliques correspondants. Tous deux sont liquides ; le premier bout à 13°, le second à 46°.

Fluorure méthylique, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>F. On le prépare en distillant le sulfate méthylique avec du fluorure sodique. Gaz d'une odeur éthérée; p. s. 1,186; il brûle avec une flamme bleue; il est peu soluble dans l'eau, et n'attaque pas le verre.

Cyanure méthylique,  $C^2H^3$ .  $C^2N$ . On l'obtient par la distillation du sulfate méthylique avec du cyanure potassique ou par celle de l'acétate ammonique avec l'acide phosphorique anhydre. Liquide lourd, incolore, très-odorant; il bout à 77° et ne se mêle pas à l'eau. Il se transforme, lorsqu'on le chauffe avec de la potasse caustique, en ammoniaque et en acétate potassique.

## 4. COMBINAISONS DU MÉTHYLE AVEC LE SOUFRE, L'ANTIMOINE, LE ZINC, ETC.

Sulfure méthylique, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>S. Liquide incolore, mobile, d'une odeur infecte; p. s. 0,845; il bout à 41°. Il existe aussi un bisulfure et un trisulfure méthyliques. On les obtient absolument de la même manière que les composés éthyliques correspondants.

Sulfhydrate méthylique,  $C^2H^4S^2$ . On l'obtient comme le mercaptan et il se comporte identiquement comme ce corps. Il bout à 20°.

On n'a pas encore pu préparer les séléniure et tellurure méthyliques.

Stybméthyle, C'H'Sb. On le prépare tout à fait comme le stibéthyle

# 468 COMBINAISONS DU MÉTHYLE AVEC LES MÉTAUX.

Liquide incolore, lourd, insoluble dans l'eau; il fume à l'air, s'enflamme et brûle avec une flamme blanche. Il se comporte tout à fait dans ses combinaisons comme le stibéthyle.

Stibméthylium,  $C^{*}H^{\cdot 2}Sb (=4C^{2}H^{3} + Sb)$ . C'est un radical analogue à l'ammonium et que l'on ne connaît jusqu'ici qu'en combinaison. — L'iodure stibméthylique, C<sup>8</sup>H''SbI, s'obtient par l'action de l'iodure éthylique sur le stibméthyle, ces deux corps se combinant pour former une masse cristalline. On en trouve ordinairement dans le récipient. dans la préparation du stibméthyle. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool et cristallise en tables. Si l'on fait bouillir sa dissolution avec de l'oxyde argentique, il se forme de l'oxyde stibméthylique hydraté C"H12SbO.HO. Masse cristalline, très-soluble dans l'eau et volatile lorsqu'on la chauffe avec précaution. C'est une base caustique, alcaline qui déplace l'ammoniaque et forme avec les acides sulfurique, nitrique et carbonique des sels cristallisables. On obtient les chlorure, bromure et cyanure stibméthyliques par la double décomposition, à l'aide des composés mercuriques, de ces corps halogènes et de l'iodure stibméthylique. Le chlorure stibméthylique cristallise en tables, il est soluble dans l'eau. Avec le chlorure platinique, il donne un précipité jaune cristallin de  $C^{8}H^{12}SbCl + PtCl^{2}$ .

Stannure méthylique, C<sup>:</sup>H<sup>3</sup>Sn. On ne le connaît jusqu'ici que combiné à l'iode.

Zincure méthylique,  $C^2H^3Zn$ . On l'obtient en chauffant à 150°, dans un tube fermé, du zinc et de l'iodure méthylique. Il se produit en même temps du méthyle libre et de l'iodure zincique. Après avoir fortement refroidi le tube, on l'ouvre et le méthyle gazeux se dégage. On distille ensuite le zincure méthylique à une douce chaleur dans une atmosphère d'hydrogène. Liquide incolore, mobile, très-volatil, qui s'enflamme instantanément à l'air et brûle avec une flamme bleu verdâtre en mettant en liberté de l'oxyde zincique lanugineux. Il possède une odeur pénétrante et repoussante. Il se décompose au contact de l'eau avec une violence extraordinaire, en oxyde zincique et en hydrure méthylique, C·H<sup>4</sup>.

Hydrargure méthylique, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Hg. On ne le connaît qu'en combinaison avec l'iode ; sous cette forme on l'obtient et il se comporte tout à fait comme le composé éthylique correspondant.

#### MÉTHYLAMINE.

## 5. MÉTHYLAMINE.

Méth lami ne, C<sup>2</sup>HN, ou ammoniaque dans laquelle 4 éq. d'hydrogène est remplacé par 1 éq. de méthyle  $= NH^2C^2H^3$ . Il se forme et se prépare exactement comme l'éthylamine ; il s'en trouve aussi dans le goudron liquide de houille.

La méthylamine est un gaz d'une odeur très-analogue à celle de l'ammoniaque; p. s. 1,075; se liquéfiant déjà à 0°, combustible. L'eau en absorbe plus de 1000 fois son volume et forme avec elle une solution alcaline caustique. Le potassium chauffé dans ce gaz se transforme en cyanure potassique et met en liberté de l'hydrogène. La méthylamine forme avec les acides des sels neutres très-solubles.

Le chlorure méthylammonique,  $NH^{3}C^{2}H^{3}$ .Gl, est fusible, volatil, déliquescent et soluble dans l'alcool.

Avec l'acide cyanique la méthylamine forme la méthyl-urée = C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, qu'on peut obtenir également en dissolvant le cyanate méthylique dans l'ammoniaque. Si l'on dissout le cyanate méthylique dans la méthylamine ou dans l'éthylamine, il se produit de la diméthyl-urée, C<sup>6</sup>H<sup>8</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, ou de la méthyl-éthyl-urée, C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Triméthylamine,  $C^{6}H^{9}N = N.3C^{2}H^{3}$ . Isomère de la propylamine, NH<sup>2</sup>C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>, et de la méthyléthylamine, NH.C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>.C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>. On la trouve dans les harengs, dans l'huile empyreumatique animale et dans le Chenopodium vulvaria. La base qu'on obtient en chauffant la morphine, la caféine, etc., avec de l'hydrate potassique semble aussi être de la triméthylamine. Elle possède l'odeur de hareng, elle est très-soluble dans l'eau et forme avec le choride hydrique un sel déliquescent.

Méthyltriéthylammonium, C<sup>14</sup>H<sup>18</sup>N = N.C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>.3C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>. On l'obtient sous forme d'iodure cristallin en chauffant la triéthylamine avec l'iodure méthylique. La base séparée par l'oxyde argentique, est cristalline et caustique.

*Phénylméthylamine*,  $C^{14}H^{9}N = NH.C^{2}H^{3}.C^{12}H^{5}$ . On l'obtient comme la base éthylique correspondante. C'est une huile incolore d'une odeur caractéristique.

Phénylméthyléthylamine,  $C^{18}H^{15}N = N.C^{2}H^{5}.C^{12}H^{5}.C^{4}H^{5}$ . On l'obtient en chauffant pendant longtemps la précédente avec l'iodure éthylique. Elle est analogue à la phénylméthylamine.

¥

472 COMBINAISONS DU FORMYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.

Les formiates alcalins sont cristallisables et déliquescents.

Le formiate ammonique,  $N\dot{H}^4 + C^2HO^3$ , réduit en vapeur et dégagé dans un tube faiblement rougi, se décompose en cyanide hydrique et en eau.

Les formiates barytique, strontique, calcique et magnésique, cristallisent en prismes très-réguliers, inaltérables à l'air.

Formiate plombique, PbFo; il cristallise, sans eau de cristallisation, en prismes très-brillants et peu solubles. Il est insoluble dans l'alcool.

Formiate mercurique, HgFo. Masse blanche, cristalline. Sa dissolution se transforme, sous l'influence de la plus faible chaleur, en une masse de formiate mercureux, constituée par des écailles cristallines brillantes, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide formique. Si l'on chauffe davantage, le sel mercureux se décompose en mercure métallique, et en acide carbonique et formique.

Formiate éthylique, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>OF0. On l'obtient en distillant 7 p. de formiate sodique desséché, avec un mélange de 10 p. d'acide sulfurique et 6 p. d'alcool à 90°. — Liquide limpide comme l'eau, d'une odeur aromatique, pénétrante, entrant en ébullition à  $+55^{\circ}$ ; il nage sur l'eau et se dissout dans 10 p. de ce liquide. Il est isomère de l'acétate méthylique.

Formiate méthylique,  $C^2H^3OFo$ . Liquide mobile, nageant sur l'eau, entrant en ébullition à 33°,4. On peut l'obtenir en chauffant le formiate sodique avec le sulfate méthylique. Il est isomère de l'acide acétique hydraté.

8. COMBINAISONS DU FORMYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.

Chloride formylique (chloroforme), C<sup>2</sup>HCl<sup>3</sup>. On l'obtient par l'action prolongée du chlore sur le chlorure méthylique, avec le concours simultané de la lumière directe. De plus, par l'action de l'hypochlorite calcique sur l'esprit de vin, l'esprit de bois, l'acétone et plusieurs autres substances organiques. Le meilleur mode de préparation consiste à distiller un mélange de 3 p. d'alcool, 400 p. d'eau et 50 p. d'hypochlorite calcique. On le purifie en l'agitant successivement avec de l'eau et de l'acide sulfurique et en le redistillant ensuite.

## COMBINAISONS DU FORMYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES. 473

Liquide incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée; non miscible à l'eau; p. s. 1,48; entrant en ébullition à 61°, non combustible. Mélangé à une dissolution alcoolique d'hydrate potassique, il forme du chlorure et du formiate potassiques; exposé aux rayons solaires avec du chlore gazeux, il produit du chloride carbonique,  $C^2Cl^4$ , et du chloride hydrique. Il dissout l'iode en se colorant en bleu pourpre. Sa vapeur est anésthésique.

2. Bromide formylique (bromoforme), C<sup>2</sup>HBr<sup>3</sup>. On l'obtient de la même manière que le précédent, auquel il ressemble d'ailleurs beaucoup; p. s. 2,10.

3. Iodide formylique (iodoforme),  $C^2 HI^3$ . Il se produit en même temps que de l'iodure potassique, lorsqu'on sursature de l'alcool éthylique ou méthylique avec de l'iode et qu'on y mélange ensuite, jusqu'à décoloration, une lessive de potasse concentrée. L'iodide formylique produit se sépare, en partie, immédiatement, et reste, en partie, en dissolution avec l'iodure potassique dont on peut séparer une nouvelle quantité d'iodide formylique par une nouvelle addition de potasse, et en y faisant passer avec précaution un courant de chlore. On précipite enfin par l'eau la dernière portion d'iodide restée en dissolution.

L'iodide formylique cristallise dans l'alcool et dans l'éther en tables brillantes, jaune de soufre, d'une odeur intense de safran, insolubles dans l'eau, fusibles à 115° et sublimables. Il se comporte avec les alcalis comme le chloride. Chauffé avec l'oxyde mercurique, il donne naissance, en s'échauffant fortement, à de l'iodure mercurique, à de l'acide formique et à de l'acide carbonique.

4. Chloral,  $C^{4}HGl^{5}O^{2} = C^{2}O^{2}.C^{2}HGl^{5}$  (1). Chloride formylique copulé à l'oxyde du radical de l'acide oxalique. Il se forme, avec d'autres produits, dans la distillation de la fécule ou du sucre avec le chloride hydrique et l'hyperoxyde manganique; on l'obtient plus facilement en faisant agir pendant longtemps le chlore sec sur de l'alcool vinique anhydre, dans ce cas 5 at. d'hydrogène passent à l'état chloride hydrique et 3 at. de chlore entrent en combinaison.

(1) On peut aussi le considérer comme de l'oxyde trichloracétylique hydraté = HO.C<sup>4</sup>Gl<sup>3</sup>O, ou comme 2COGl + C<sup>2</sup>HGl; combinaison d'oxyde chlorocarbonique et de chlorure formylique.

Digitized by Google

#### ALCOOL AMYLIQUE.

Liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante caractéristique, il prend aux yeux et provoque les larmes; p. s. 1,502; il bout à 94°. Il forme, avec une petite quantité d'eau, un hydrate cristallisé qui se dissout dans une plus grande quantité du même liquide. Le chloral se transforme spontanément en peu de temps, même en vase clos, en une substance blanche, amorphe, inodore, insoluble dans l'eau, qui, chauffée jusqu'à 180°, repasse à l'état de chloral liquide qui peut subir de nouveau la même transformation. Chauffé avec de la potasse caustique, le chloral donne du chloride formylique et du formiate potassique.

## III. ALCOOL AMYLIQUE.

## C'ºH'2O2.

**Production.** — Comme produit secondaire de la fermentation alcoolique, probablement par l'action de certains ferments contenus dans les matières fermentescibles ordinaires sur le sucre de raisin, dont 5 éq. peuvent se décomposer en 4 éq. d'alcool amylique, 20 éq. d'acide carbonique et 12 éq. d'eau. Il se trouve aussi dans l'eau-de-vie de pomme de terre, dans celle de grains et dans le produit de la distillation des marcs de raisin, qui lui doit son odeur et sa saveur empyreumatique. Dans la rectification de ces liquides, il passe en dernier lieu et peut être recueilli isolément (1).

**Préparation.** — On agite l'huile empyreumatique ainsi obtenue avec une lessive étendue de potasse, puis on la soumet à la distillation en ne recueillant que la portion qui passe lorsque le point d'ébullition s'est élevé à 132° et demeure constant.

L'alcool amylique recueilli à ce moment est pur.

**Propriétés.** — Liquide mobile; p. s.  $0,818 \text{ à} + 15^\circ$ ; il bout à 132°. Il a une odeur empyreumatique repoussante et qui, lorsqu'on le chauffe, provoque la toux; il a une saveur brûlante; il est combustible,

<sup>(1)</sup> On a découvert récemment dans cette huile empyreumatique, l'alcool butylique,  $C^8H^{10}O^2$ , et l'alcool propionique,  $C^6H^8O^2$ . Ces deux liquides ressemblent complétement aux autres alcools. Le premier bout à 112°, le second à 96°.

COMBINAISONS DE L'OXIDE AMYLIQUE AVEC LES ACIDES. 475 peu soluble dans l'eau et peut être mélangé à l'alcool et à l'éther. Il est vénéneux.

## 1. ÉTHER AMYLIQUE.

# C''H''O.

Par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool amylique, il se produit une décomposition complexe d'où résulte entre autres produits l'oxyde amylique. Ce dernier est soluble dans l'acide sulfurique concentré, et l'eau le sépare de cette dissolution. C'est un liquide mobile, d'une odeur éthérée, d'une densité de 0,779 ; il entre en ébullition à 180°.

Lorsqu'on chauffe l'alcool amylique avec l'acide sulfurique en excès ou avec l'acide phosphorique anhydre, il se décompose en eau et en différents corps oléagineux, polymères de l'éthylène (*amylène*, *amylol*); le plus volatil de ces corps, bout à 39° et la densité de sa vapeur est de 2,68 ( $C^{10}H^{10}$ ); l'autre bout à 160° et la densité de sa vapeur est de 4,9 ( $C^{20}H^{20}$ ).

## 2. COMBINAISONS DE L'OXYDE AMYLIQUE AVEC LES ACIDES.

Sulfate amylique (éther amyl-sulfurique),  $\dot{H} + C^{10}H^{11}O\ddot{S}^2$ . Il se forme lorsqu'on mélange de l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffant et brunissant. On traite alors le liquide obtenu comme dans la préparation du sulfate éthylique. L'acide est un sirop acide et incolore; il se décompose par l'action de la chaleur en eau, en acide sulfurique et en alcool amylique. Les sels qu'il forme avec la chaux, la baryte et l'oxyde plombique sont très-solubles, neutres et se décomposent très-facilement.

Nitrate et nitrite amyliques (éthers amyl-nitrique et nitreux). On les prépare de la même manière que les composés éthyliques correspondants. Le nitrate est une huile incolore, d'une densité de 0,994 et qui bout à 148°.

Oxalate amylique (éther amyl-oxalique), C'<sup>o</sup>H''OG. On l'obtient en chauffant l'alcool amylique avec l'acide oxalique; c'est un liquide

## 476 COMBINAISONS DE L'AMYLE AVEC LE SOUFRE, ETC.

d'une odeur agréable, entrant en ébullition à 262°, et qui forme avec l'ammoniaque *l'oxamate amylique* cristallisé.

Bioxalate amylique,  $\dot{H} + C'^{0}H''O\ddot{C}^{2}$ . Il se produit en même temps que l'éther précédent ; on l'obtient à l'état de sel calcique cristallisé en saturant par la chaux le mélange des deux oxalates.

Acétate amylique (éther amyl-acétique), C<sup>1</sup><sup>o</sup>H<sup>1</sup><sup>1</sup>OAc. Liquide d'une odeur agréable, d'une densité de 0,857, et qui bout à 133°.

Formiate amylique (éther amyl-formique), C<sup>1</sup><sup>o</sup>H<sup>1</sup><sup>1</sup>OFo. Liquide mobile, d'une odeur agréable, rappelant celle des fruits, d'une densité de 0,874 et entrant en ébullition à 116<sup>o</sup>.

#### **3. COMBINAISONS DE L'AMYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.**

Chlorure amylique, C''H''Gl. On l'obtient par des distillations répétées de l'alcool amylique avec le chloride hydrique concentré. Liquide incolore, nageant sur l'eau, d'une odeur agréable, entrant en ébullition à 102°.

Bromure et iodure amyliques. Ce sont des liquides qu'on prépare comme les composés éthyliques correspondants. L'iodure amylique a une odeur agréable, une densité de 1,511 et bout à 146°.

Cyanure amylique,  $C^{10}H^{11}.C^2N$ . On l'obtient par la distillation sèche du cyanure potassique avec le sulfamylate calcique. Liquide mobile, d'une odeur repoussante, d'une densité de 0,806 ; entrant en ébullition à 146°. Il se décompose lorsqu'on le chauffe, avec une dissolution de potasse, en alcool, en ammoniaque et en acide capronique.

# 4. COMBINAISONS DE L'AMYLE AVEC LE SOUFRE, LE SÉLÉNIUM ET LES MÉTAUX.

Sulfure amylique, C<sup>1</sup><sup>o</sup>H<sup>1</sup>S. On l'obtient comme le sulfure éthylique. Liquide nageant sur l'eau, d'une odeur d'oignon. Le bisulfure amylique est jaune et bout à 250°.

Sulfhydrate amylique,  $C^{10}H^{12}S^2$ . On le prépare comme le mercaptan. Liquide incolore, d'une odeur d'oignon, d'une densité de 0,835, entrant en ébullition à 117°. Il forme avec l'oxyde mercurique un composé cristallisé incolore  $= C^{10}H^{11}HgS^2$ .

Digitized by Google

#### AMYLAMINE.

On ne connaît pas encore de composés amyliques du sélénium, du tellure, de l'antimoine et de l'étain.

Zincure amylique, C' ${}^{H}$ 'Zn. On l'obtient comme le zincure éthylique. Liquide incolore, fumant à l'air, sans s'y enflammer spontanément. Il se décompose au contact de l'eau en oxyde zincique et en hydrure amylique.

#### 5. AMYLAMINE.

Amylamine,  $C^{10}H^{13}N = NH^2 \cdot C^{10}H^{14}$ . Il se forme comme l'éthylamine. C'est un liquide mobile, caustique, alcalin, combustible, se mêlant à l'eau; p. s. 0,750; entrant en ébullition à 95°. Au contact de l'air, il se transforme en carbonate cristallisé. Le chloramyl-ammonium,  $C^{10}H^{14}NCl$ , constitue des écailles cristallines d'un toucher gras, trèssolubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel platinique double forme des lamelles cristallines jaunes.

Diamylamine, C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>2</sup><sup>3</sup>N. On l'obtient à l'état de sel bromique cristallisé, en chauffant pendant longtemps de l'amylamine avec du bromure amylique. La base qu'on en sépare, à l'aide de la potasse, nage sur l'eau et bout à 280°.

Amylaniline, C<sup>22</sup>H<sup>17</sup>N. Liquide incolore, oléagineux, qui forme avec les acides des sels peu solubles et cristallisables.

Amyléthylaniline, C<sup>26</sup>H<sup>21</sup>N. On l'obtient par l'action du bromure éthylique sur l'amylaniline ou par celle du bromure amylique sur l'éthylaniline. Elle ressemble beaucoup à la précédente et bout à 262°.

Méthyléthylamylphénylammonium,  $C^{2*H^2+N}$ . On obtient le sel d'iode en faisant agir l'iodure méthylique sur l'amyléthylaniline. L'oxyde hydraté,  $C^{2*H^2+NO} + HO$ , qu'on sépare par l'oxyde argentique, est un liquide très-alcalin qui, chauffé, se décompose en eau, en éthylène et en méthylamylphénylamine.

#### ACIDE VALÉRIANIQUE.

Valérianate argentique,  $Ag\overline{V}l$ , précipité blanc, cristallisant dans l'eau chaude.

Valérianate quinique. On l'obtient très-bien cristallisé, en saturant une dissolution alcoolique de quinine par l'acide valérianique, étendant la solution du double de son volume d'eau et l'évaporant à une température de 50° tout au plus.

Très-peu soluble dans l'eau. Si l'on évapore sa dissolution saturée à chaud, à une température supérieure à 50°, le sel anhydre amorphe se sépare en gouttelettes fondues.

Valérianate éthylique (éther valérianique), C'H<sup>5</sup>OVI. Liquide d'une odeur de fruit pénétrante, d'une densité de 0,894; insoluble dans l'eau, entrant en ébullition à 134°.

Valérianate méthylique (éther méthyl-valérianique),  $C^2 HO\overline{V}I$ , analogue au précédent. Il bout à 116°.

Valérianate amylique (éther amyl-valérianique),  $C^{10}H^{11}O^{3}\overline{VI}$ . On l'obtient en faisant agir sur l'alcool amylique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique et le chromate potassique. Liquide oléagineux, nageant sur l'eau, d'une odeur agréable analogue à celle des fruits, entrant en ébullition à 190°.

Valéramide, C<sup>10</sup>H<sup>11</sup>NO<sup>2</sup>. Elle résulte de l'action longtemps prolongée de l'ammoniaque concentrée sur les éthers amyliques composés. Lamelles cristallines, minces, très-fusibles, sublimables, très-solubles dans l'eau.

Acide chlorovalérianique,  $\dot{H} + C^{10}H^7 Gl^2O^3$ . Substance semi-liquide, inodore, ne se solidifiant pas même à — 18°, se combinant avec les bases sans se décomposer. On l'obtient, avec une forte élévation de température, en faisant agir le chlore sur l'acide valérianique.

L'acide bichlorovalérianique,  $H + C^{\circ}H^{\circ}Gl^{\circ}O^{\circ}$ . Très-analogue au précédent; on l'obtient de la même manière que lui, seulement en opérant sous l'influence de la lumière solaire.

Si l'ón fait passer un fort courant électrique dans une dissolution de valérianate potassique, il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif et il se forme au pôle positif de l'acide carbonique et un corps oléagineux le *butyle*, C<sup>s</sup>H<sup>s</sup>, qui se transforme en acide butyrique, sous l'influence de l'acide nitrique.

# V. Produits de la distillation du bois et de la houille.

## 1. PRODUITS DU BOIS.

Dans la distillation sèche du bois, opérée en grand pour la préparation du charbon de bois, il se forme des produits carbonés qui sont en partie gazeux et en partie liquides. En raison de leur application aux arts, on recueille ces derniers dans des appareils condensateurs particuliers; ces produits consistent en un liquide hydraté, acide, d'une odeur désagréable, le vinaigre de bois, et en une masse oléagineuse noire, possédant une mauvaise odeur, le goudron. Tous deux sont des mélanges d'un très-grand nombre de produits de décomposition. Parmi ceux que renferme le vinaigre de bois, les mieux connus sont, à part l'eau, l'acide acétique, l'alcool méthylique, l'acétate méthylique, l'acétone, l'aldéhyde, le furfurol, le toluol, l'acide pyrogallique et la créosote. Le goudron est un mélange de créosote et de différentes substances pour la plupart encore peu connues, en partie formées notamment par des corps oléagineux (huiles empyreumatiques). Parmi les éléments solides qu'il renferme, se trouve entre autres, la paraffine.

(Voir, pour la préparation de l'alcool méthylique à l'aide de l'esprit de bois, p. 464).

L'acide acétique, à tous ses degrés de concentration, peut être extrait avantageusement du vinaigre de bois, notamment pour la préparation des acétates. Le meilleur procédé de purification consiste à saturer l'esprit de bois brut, par l'hydrate calcique; à le séparer des substances empyreumatiques résineuses, dissoutes en ajoutant avec précaution du chloride hydrique; à évaporer la solution à siccité et à distiller l'acétate calcique brun entièrement desséché avec du chloride hydrique brut. Pour purifier complétement l'acide acétique obtenu, on le distille encore une fois sur une petite quantité de bichromate potassique.

Créosote, C<sup>2</sup><sup>e</sup>H<sup>1</sup><sup>6</sup>O<sup>4</sup>. C'est une huile incolore, d'une odeur de fumée désagréable et persistante, d'une saveur brûlante; p. s. 1,04. Elle entre ' en ébullition à 203<sup>o</sup>, elle est peu soluble dans l'eau et miscible à l'alcool et à l'éther. Elle est caractérisée par la propriété d'empêcher, même

## 482 PRODUTTS DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE.

employée en très-petite quantité, la putréfaction des matières organiques. C'est à elle que la fumée de bois et le vinaigre de bois doivent leurs propriétés antiseptiques. Très-vénéneuse.

On l'obtient par la distillation du goudron de bois. On dissout dans la potasse le mélange oléagineux ainsi obtenu, on évapore la solution jusqu'à ce que les autres huiles se soient volatilisées, puis on sépare la créosote par l'acide sulfurique; on la purifie par la distillation en ne recueillant que le liquide qui passe à 203°.

La paraffine existe dans le goudron de bois, de houille et de tourbe ; on la trouve aussi dans l'huile de pétrole, dans le produit de la distillation de la cire, et dans certains schistes bitumineux. C'est un corps cristallin, incolore, transparent, fusible à 44°, pouvant être distillé sans se décomposer, peu soluble dans l'alcool. Le potassium, le chlore, les acides et les alcalis ne l'altèrent pas. Elle doit être polymère de l'élayle. Elle passe en dernier lieu dans la distillation du goudron et se sépare de l'huile qui l'accompagne lorsqu'on la soumet à un refroidissement considérable. On peut la purifier en la distillant avec de l'acide sulfurique fumant.

## 2. PRODUITS DE LA HOUILLE.

Dans la distillation sèche du charbon de terre pour la préparation du gaz d'éclairage on obtient comme produits bruts: du charbon (coke), des gaz carburés, notamment l'éthyléne et le gaz des marais, un liquide hydraté d'une odeur désagréable qui, outre les produits cités plus bas, renferme aussi des sels ammoniacaux, notamment du cyanure ammonique et du goudron.

Le goudron est un mélange de beaucoup de produits pour la plupart encore peu connus. Si on le distille seul ou avec de l'eau, il donne une huile volatile, l'huile de houille, qui est un mélange de plusieurs corps dont les composés oléagineux carbonés gazeux, forment la plus grande partie. Les éléments les plus remarquables et les mieux connus du goudron et de l'huile de houille sont : l'acide phénylique (p. 343); la benzine (p. 311); le toluol (p. 386); la quinoléine (p. 323); l'aniline (p. 414); la picoline et la naphtaline.

La picoline, C12H7N, est une base organique, isomère de l'aniline,

Digitized by Google

## PRODUIT'S DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE. 483

qu'on obtient aussi en chauffant la pipérine avec l'hydrate potassique. Elle est liquide, incolore, d'une odeur aromatique; p. s. 0,955; elle entre en ébullition à 133°, on peut la mêler à l'eau; elle a une réaction alcaline. Elle forme, avec les acides, des sels cristallisables.

Naphtaline, C<sup>2</sup><sup>o</sup>H<sup>8</sup>. On la trouve aussi quelquefois sublimée et dans un état de pureté assez grand dans les diverses parties des appareils qui servent à la préparation du gaz. On l'obtient, bien que très-impure, au commencement, en partie dissoute dans l'huile de houille, dans la distillation du goudron, et mieux dans la distillation de ce corps avec de l'hypochlorite calcique et de l'acide sulfurique étendu, qui ont pour effet de détruire les autres produits qu'il renferme.

Elle cristallise en grandes lames incolores, brillantes, d'une odeur forte et caractéristique, d'une saveur brùlante; elle est plus lourde que l'eau, dans laquelle elle est insoluble, elle fond à 79°, entre en ébullition à 112°, et se sublime en lamelles cristallines brillantes. La densité de sa vapeur est de 4,53. Elle distille facilement avec l'eau; elle brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

En soumettant la naphtaline à l'action du chlore, du brome, de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, on obtient un très-grand nombre de composés. En voici quelques exemples :

Chloride naphtaleux, C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>8</sup>Gl<sup>2</sup>. On l'obtient en faisant absorber du chlore à la naphtaline, à la température ordinaire. Huile jaune, plus lourde que l'eau, dans laquelle elle est insoluble.

ł

r

r,

3

þ

1

5¢

Ø

UH.

315

10

120

Chloride naphtalique,  $C^{20}H^{8}Gl^{4}$ . On le prépare en saturant la naphtaline par le chlore, à la température de 60°. Il cristallise dans l'éther en tables rhomboïdales, transparentes; il fond à 160°. Doué d'une forte odeur. Par la distillation, il se décompose en chloride hydrique et en un autre corps cristallisable, inodore, fusible à 44°,  $C^{20}H^{6}Gl^{2}$ .

Acide hyposulfonaphtalique,  $\dot{H} + C^{2} {}^{\circ}H^{2}\dot{S}^{2}$ . La naphtaline se dissout facilement et en grande quantité dans l'acide sulfurique concentré et chaud, en donnant naissance à plusieurs produits, dont le plus facile à isoler est l'acide copulé qui nous occupe. Si on laisse la dissolution absorber de l'humidité, elle se prend en une masse dure et cristalline : si l'on dissout cette masse dans l'eau et qu'on la sature par le carbonate barytique ou sodique, on obtient l'hyposulfonaphtalate barytique ou

## 484 PRODUITS DÉRIVÉS DE LA HOUILLE.

sodique, cristallisé en écailles légères et brillantes. L'acide hydraté est incolore, inodore, cristallin, peu soluble dans l'eau et doué d'une saveur acide.

Nitronaphtaline, C<sup>2</sup> <sup>o</sup>H<sup>7</sup>ON. On l'obtient par l'action de l'acide nitrique fumant et rutilant sur la naphtaline, à la température ordinaire. Il cristallise dans l'alcool en prismes jaune de soufre, fusibles à 43°, se sublimant lorsqu'on les chauffe avec précaution et détonnant, en dégageant de la lumière et de la chaleur, lorsqu'on les chauffe brusquement. Si l'on fait bouillir la nitronaphtaline avec de l'acide nitrique, •u bien si l'on chauffe de la naphtaline avec le même acide jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de corps oléagineux à la surface (nitronaphtaline fondue), elle se transforme en un composé analogue cristallisé, fusible à 185°, la binitronaphtaline, C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>6</sup>O<sup>2</sup>N<sup>2</sup>.

Naphtalidine (naphtalidame), C<sup>2</sup><sup>0</sup>H<sup>9</sup>N. C'est une base qui se produit, en même temps qu'un dépôt de soufre, lorsqu'on fait passer du sulfide hydrique dans une dissolution alcoolique chaude de nitronaphtaline. Prismes déliés, incolores, d'une odeur désagréable, presques insolubles dans l'eau, fusibles à 50°, volatils à 300°. Ses sels se colorent en rouge, au contact de l'air.

Naphtidine (seminaphtalidame), C'<sup>0</sup>H<sup>5</sup>N. C'est également une base qu'on obtient de la même manière avec la binitronaphtaline. Prismes jaunes, très-brillants, fusibles à 160°, ne pouvant pas être volatilisés sans se décomposer. Ses sels sont peu solubles.

Acide phtalique,  $\dot{H} + C^8 H^2 O^3$ . Il est, avec l'acide oxalique, le produit final de l'action de l'acide nitrique concentré sur la naphtaline. Le moyen le plus facile pour l'obtenir consiste à faire bouillir le chloride naphtaleux avec l'acide nitrique. Il cristallise en petites lames, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau et se sublime en longs prismes anhydres.

Acide phtalamique, C<sup>4</sup>  $^{4}$ H<sup>7</sup>NO<sup>6</sup>. On obtient le phtalamate ammonique en dissolvant l'acide phtalique anhydre dans l'ammoniaque, ce sel abandonne son acide lorsqu'on le chauffe à 160°.

Phtalimide, C<sup>16</sup>H<sup>5</sup>NO<sup>4</sup>. Le biphtalamate ammonique obtenu en dissolvant l'acide phtalique hydraté dans l'ammoniaque et en évaporant la solution, donne, lorsqu'on le chauffe, de la phtalimide qui se sublime en lamelles brillantes.

# MATIÈRES ANIMALES.

L'étude de la nature chimique des matières qui constituent les organes, les tissus et les liquides de l'organisme animal et par l'intermédiaire desquels s'effectuent les phénomènes vitaux, forme la base de la partie chimique de la physiologie.

Les matières organisées par excellence, nécessaires à l'accomplissement des phénomènes vitaux, sont : Les matières protéiques, et leurs dérivés, les tissus gélatineux et les corps gras. La charpente solide du corps, le squelette, est constituée par des phosphates et des carbonates calciques et magnésiques. Les métamorphoses que subit l'organisme animal sont facilitées par d'autres sels inorganiques, notamment par le chlorure sodique et les phosphates alcalins qui existent constamment dans tous les animaux, comme dans tout organisme végétal, et qui en constituent un élément indispensable.

On doit considérer comme appartenant à une seconde classe des éléments du corps des animaux, les matières que renferment les excrétions, telles que l'urine et la bile, c'est-à-dire, les matières qui ont pris naissance par les transformations successives qu'ont éprouvées, sous la double influence de la vie et de l'oxygène inspiré, les substances existant d'abord dans le corps des animaux ou qui y ont été introduites avec les aliments ; matières qui, n'étant plus nécessaires à l'accomplissement de la vie, sont éliminées du corps par des organes spéciaux, tels que les reins et le foie.

Les matières protéiques sont : l'albumine, la fibrine, la syntonine, la globuline et la caséine. Bien que modifiées dans leur forme et dans certaines de leurs propriétés, elles sont, en général, les mêmes que celles que l'on rencontre partout dans les végétaux, où elles se sont d'abord produites et avec lesquelles elles se sont introduites, par l'alimentation, dans l'organisme animal (Cf. p. 349). Ce sont les éléments constitutifs du sang, qui sert lui-même à former tous les organes et tous les tissus du corps.

## MATIÈRES ANIMALES.

La véritable constitution chimique des matières protéiques est encore complétement inconnue. Elles appartiennent évidemment, comme les graisses, à la classe des corps copulés; mais, sans nul doute, elles sont formées, non pas seulement de deux, mais de plusieurs combinaisons organiques, dont l'une renferme du soufre comme élément organique. Leur composition est tellement analogue qu'on pourrait supposer qu'elle est identique pour toutes, et que les légères différences qu'elle présente, ainsi que leurs propriétés, sont dues à d'autres substances qu'on n'a pas pu isoler jusqu'ici, et qui sont, pour ainsi dire, retenues mécaniquement dans le tissu organique.

L'analyse n'a pas conduit jusqu'à présent à une formule qui représente véritablement leur constitution atomique. La composition de l'albumine indiquée ici donnera une idée de leur composition centésimale:

Carbone	. 53,5
Hydrogène	. 7,0
Nitrogène	. 15,5
Oxygène	. 22,4
Soufre	. 1,6
	1,000

Tous ces corps renferment plusieurs centièmes de phosphate calcique, qu'on ne peut pas séparer en totalité sans détruire complétement la matière organique.

Leurs propriétés générales ont été exposées plus haut, page 349.

Les produits de transformation des matières protéiques obtenus artificiellement, si remarquables et si caractéristiques d'ailleurs qu'ils soient par eux-mêmes, n'ont encore fourni aucune solution sur la constitution de ces corps. Les matières protéiques, détruites par la distillation avec de l'acide sulfurique et de l'hyperoxyde manganique ou avec du bichromate potassique, donnent les mêmes produits très-nombreux, notamment l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide caproïque, l'acide butyrique, l'acide valérianique, l'acide benzoïque, l'essence d'amandes amères, plusieurs aldéhydes et d'autres corps.

Sous l'influence prolongée de l'acide sulfurique étendu, chauffées avec de l'hydrate potassique ou abandonnées à la putréfaction, toutes les matières protéiques donnent naissance à deux corps cristallisés voisins des bases organiques, la Leucine et la Tyrosine (V. Albumine).

On n'a pu jusqu'ici produire en dehors du corps les transformations qui s'y effectuent sous l'influence de la vie, et l'on ne peut pas préparer à l'aide du sang, les éléments constitutifs des tissus, de l'urine ou de la bile.

Les principes immédiats du corps vivant des animaux s'y trouvent en partie à l'état liquide, en partie à l'état solide ; mais, sous cette dernière forme, ils sont toujours dans un état particulier de ramollissement dù à l'eau, et indispensable à l'existence de toute matière organique vivante ; toutes les parties solides sont des tissus organisés excessivement fins, toujours constitués par plusieurs matières, de même que tous les liquides animaux renferment toujours aussi plusieurs substances solides.

Dans les classes des animaux inférieurs, on rencontre aussi quelques principes immédiats particuliers, et chez les animaux qui occupent les derniers degrés de l'échelle zoologique, la cellulose semble être, comme chez les végétaux, un principe constituant généralement répandu.

# Sang.

Le sang, tant qu'il circule dans les vaisseaux, est constitué par un liquide li mpide, dans lequel nagent des globules innombrables, rouge jaunâtre, visibles seulement au microscope et qui, chez tous les vertébrés, sont en forme de disques, ronds ou elliptiques. Ces corpuscules sont des cellules formées par une membrane qui renferme deux des éléments du sang, la *globuline* et l'*hématine*. Quant à la nature de la membrane elle-même, elle n'est pas encore très-bien connue. La partie liquide et transparente du sang contient les deux autres principes en dissolution, l'albumine et la fibrine.

Abandonné à lui-même hors des vaisseaux, le sang ne tarde pas à se coaguler, parce que la fibrine passe de l'état soluble à l'état insoluble, retient les globules et forme avec eux une masse gélatineuse et consistante, *le caillot*, dont l'albumine se sépare bientôt avec de l'eau, sous

#### ALBUMINE.

la forme d'un liquide jaunâtre, presque transparent, doué d'une réaction alcaline, *le sérum*. Chez les animaux à sang froid, le sang se caille si lentement et les globules sont relativement si volumineux qu'on peut, avant la coagulation de la fibrine, les séparer du liquide à l'aide du filtre. L'addition d'une très-petite quantité d'hydrate potassique peut empêcher le sang de se coaguler, parce que la fibrine reste alors en dissolution. — Si l'on chauffe le sérum du sang à 70°, l'albumine qui y est dissoute se coagule aussi et le liquide se prend en gelée.

Si l'on bat le sang, au sortir des vaisseaux, la fibrine coagulée s'en sépare sous forme d'une masse filandreuse, sans entraîner une quantité notable de globules, la plupart de ces derniers restant en suspension dans le sérum sans que leur forme soit altérée. En raison de leur consistance mucilagineuse, les globules ne peuvent pas être recueillis sur un filtre et l'on n'arrive, tant bien que mal, à ce but, qu'après avoir préalablement ajouté au sérum 6 fois son volume d'une solution saturée de sulfate sodique. Ils constituent alors sur le filtre une masse rouge gélatineuse.

L'eau mélangée avec le sang décolore bientôt les globules en en extrayant le contenu, pour ne laisser que l'enveloppe. On peut séparer les globules dans le sérum sans qu'ils subissent d'altération, en employant des dissolutions de sucre ou de sel, à un certain degré de concentration. Les changements de couleur que ces substances, ou d'autres analogues, font subir au sang reposent principalement sur les variations survenues dans la forme des globules. Mis en contact avec l'oxygène, le sang se colore en rouge intense; avec l'acide carbonique, il prend une teinte rouge foncé, que l'oxygène peut faire disparaître.

#### **1.** ALBUMINE.

Etat naturel. — C'est l'élément essentiel du sérum du sang, du blanc d'œuf ordinaire et de l'œuf de tous les animaux. C'est également un principe constituant de la lymphe, du chyle et de tous les liquides séreux. L'albumine de ces différents liquides présente cependant dans ses propriétés des variations, dont les unes tiennent à des causes encore peu connues, et les autres à la présence d'alcalis ou de sels. Elle semble n'exister dans les êtres vivants qu'à l'état liquide et non coagulée.

#### ALBUMINE.

**Préparation.** — On n'a pu préparer jusqu'ici, exempte de toute impureté, ni l'albumine dissoute, ni l'albumine coagulée. On peut obtenir assez pure l'albumine dissoute, en évaporant à 50°, au plus, le sérum du sang ou le blanc d'œuf, pulvérisant la masse jaune transparente ainsi obtenue, et l'épuisant successivement par l'éther et par l'alcool.

**Propriétés.** — Incolore, amorphe, inodore et insipide ; elle se gonfle dans l'eau en une masse gélatineuse ; elle est peu soluble dans ce liquide et se dissout très-bien dans l'eau salée. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther; à 60° sa dissolution se trouble; à 63°, elle se coagule entièrement et se sépare en flocons à 75°. Lorsque sa dissolution est très-étendue, ces phénomènes ne se manifestent qu'à des températures plus élevées; ils se produisent, au contraire, à des températures plus basses si la dissolution albumineuse renferme du sel.

L'albumine est précipitée de sa dissolution par l'alcool sous forme de coagulum, si ce liquide est concentré, non coagulée s'il est étendu. La créosote et les acides minéraux, à l'exception de l'acide phosphorique tri-basique, la coagulent également. Les acides organiques ne la précipitent pas. Un liquide qui renferme de l'albumine, chauffé avec une solution de mercure dans l'acide nitrique faible, se colore en rouge intense.

La plupart des sels métalliques versés dans sa dissolution y occasionnent des précipités de diverses combinaisons. Elle est précipitée complétement, p. ex., par le chlorure mercurique. Le précipité contient de l'albumine, du mercure et du chlore.

L'albumine coagulée, après avoir été desséchée, est incolore, dure, se gonfie dans l'eau sans s'y dissoudre; elle se combine aux acides pour former des composés insolubles dans un excès d'acide, mais solubles dans l'eau. L'acide acétique et l'acide phosphorique tribasique la dissolvent même quand on les emploie en excès. Le cyanoferrite potassique la précipite de ses dissolutions. Elle se dissout dans le chloride hydrique fumant et chaud en le colorant en bleu violet. Elle se dissout aussi dans les alcalis caustiques et les neutralise; si l'on chauffe la solution, il se produit un sulfure alcalin. Les acides précipitent de cette dernière dissolution un corps gélatineux (*protéine*) en même temps qu'ils y produisent un dégagement de sulfide hydrique.

#### ALBUMINE.

Tyrosine, C'\*H''NO<sup>6</sup>, elle se forme en même temps que d'autres produits, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps de l'albumine avec du chloride hydrique ou de l'acide sulfurique étendu. Le meilleur mode d'extraction de ce corps consiste à faire bouillir pendant 2 jours entiers, de la raclure de corne avec 6 fois autant d'eau et 3 fois autant d'acide sulfurique, à saturer ensuite la masse avec un lait de chaux, à porter de nouveau le mélange à l'ébullition, à filtrer et à évaporer jusqu'à cristallisation.

Prismes incolores; peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans les acides et dans les alcalis sans se combiner avec eux. Insoluble dans l'alcool.

Leucine, C<sup>12</sup>H<sup>13</sup>NO<sup>4</sup>. On l'obtient en fondant de l'albumine avec l'hydrate potassique, jusqu'à ce que la masse commence à devenir jaune. Si l'on chauffe davantage, il se produit de la tyrosine. Après avoir dis sous le produit dans l'eau, on le sature avec l'acide sulfurique, on évapore à siccité et l'on extrait la leucine à l'aide de l'alcool chaud. La leucine se produit encore par la putréfaction de certaines substances, notamment par celle de la caséine et de la colle; elle est par conséquent l'un des éléments du fromage préparé depuis longtemps.

On l'extrait le plus avantageusement des tissus élastiques (du tégument cervical du bœuf, p. ex.) qu'on purifie en les faisant bouillir avec de l'acide acétique étendu; on les découpe ensuite puis on les fait bouillir pendant 2 jours entiers avec de l'acide sulfurique étendu de 4 1/2 p. d'eau, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On neutralise alors la dissolution brun jaune avec un lait de chaux, on porte encore à l'ébullition, on filtre et l'on évapore jusqu'à cristallisation. On purifie la leucine ainsi obtenue, en la faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant.

Lamelles cristallines, brillantes, incolores, inodores, insipides; neutres au papier réactif; fusibles et sublimables à 170°, lorsqu'on les chauffe avec précaution; solubles dans 27 p. d'eau froide; moins solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans ce liquide chaud, inaltérables dans l'acide sulfurique concentré et dans le chloride hydrique. Au contact de l'acide nitreux, la leucine se transforme en *acide leucinique*, C<sup>12</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup>. Fondue avec l'hydrate potassique, elle produit de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène et de l'acide valé-

#### GLOBULINE.

rianique; avec les acides, notamment avec l'acide nitrique, elle forme des composés cristallisables; elle se combine également aux bases et aux sels.

#### 2. FIBRINE.

**Etat naturel.** — Dissoute et non coagulée dans le sang, dans le chyle et dans la lymphe des animaux vivants.

Extraction. — La fibrine coagulée spontanément s'obtient par le batta ge du sang au sortir des vaisseaux, ce qui sépare la fibrine en flocons épais et filamenteux, ou mieux, par un lavage complet à l'eau du caillot divisé en petits fragments. Après l'avoir desséchée, on en sépare la graisse à l'aide de l'éther.

**Propriétés.** — A l'état humide, c'est une masse blanche, fibreuse ; desséchée, elle est jaunâtre, dure et cassante. Inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; se ramollissant dans l'eau. Très-soluble dans l'acide acétique et dans les alcalis ; dans l'eau qui renferme du chloride hydrique, elle se prend en une masse volumineuse et gélatineuse et ne se dissout pas. Lorsqu'elle est humide, elle se putréfie facilement au contact de l'air et se dissout alors dans l'eau en formant un liquide qui se coagule sous l'influence de la chaleur. Si la putréfaction se prolonge, il se produit de l'acide carbonique, de l'acide butyrique, du sulfide hydrique, de l'ammoniaque, de la tyrosine et de la leucine. Différentes dissolutions salines étendues, notamment celle de salpêtre, la dissolvent peu à peu, à la température de 30°. Cette solution se coagule par la chaleur ; mais elle est précipitée par l'acide acétique, ce qui n'a pas lieu avec une dissolution d'albumine.

Si l'on fait bouillir de la fibrine avec de l'eau, elle prend alors toutes les propriétés de l'albumine coagulée.

Ses réactions et ses produits de décomposition sont les mêmes que ceux de l'albumine.

#### **3. GLOBULINE.**

Etat naturel. — Elle constitue avec l'hématine le contenu visqueux des globules du sang.

#### HÉMATINE.

**Propriétés.** — Sous beaucoup de rapports, et notamment en raison de sa propriété de se coaguler, elle ressemble beaucoup à l'albumine dont elle diffère d'ailleurs par d'autres propriétés. Cependant on n'est pas encore parvenu à l'obtenir non coagulée, c'est-à-dire, sans qu'elle ait déjà subi de transformation. Nous indiquons à l'article hématine les moyens de l'extraire coagulée des globules du sang.

La globuline semble se séparer des matières protéiques en ce qu'elle devient cristallisable sous l'influence peu prolongée de l'air (et de la lumière ?) Si l'on place un peu d'eau sur une parcelle de sang coagulé, débarrassé autant que possible de sérum, on voit, à un grossissement de 100 diamètres environ, se former bientôt dans le liquide des cristaur très-réguliers. Le sang de différents animaux donne des cristaux de forme et de dissolubilité tout à fait différentes. Ils sont toujours colorés et, vraisemblablement, accidentellement par l'hématine. On peut l'obtenir en plus grande quantité, bien que toujours microscopique et impure, en mélangeant le caillot, découpé et débarrassé du sérum, avec un peu d'eau ou d'alcool et exposant le tout pendant longtemps à l'action de l'air. Quant à la nature de ces cristaux, on ne la connaît pas encore. On sait seulement qu'ils sont essentiellement constitués par une matière organique, que leur dissolution se coagule par la chaleur, qu'ils sont très-solubles dans l'acide acétique et insolubles dans la potasse concentrée.

On ne sait pas davantage quelle est la constitution des cristaux microscopiques rouges, bruns ou noirs qui ne se dissolvent pas lorsqu'on fait macérer, à la température de 30° dans de l'acide acétique concentré, du caillot desséché entre 30° et 40°. Ils ont de l'analogie avec l'hématoïdine, substance qui cristallise en prismes microscopiques rhomboïdaux, rouges, qu'on trouve dans le sang extrait pendant la vie.

## 4. HÉMATINE.

Etat naturel. — Seulement dans le sang des animaux supérieurs. C'est l'un des éléments du contenu des globules sanguins. On ne la connaît encore que coagulée et par conséquent modifiée.

Extraction.-- On mélange le sang, battu et débarrassé de fibrine, avec 6 fois son volume d'une solution de sulfate sodique; on recueille sur

492

Digitized by Google

un filtre la masse des globules et on la lave aussi bien que possible avec la même dissolution saline. On épuise la masse gélatineuse, rouge foncé, soit avec un mélange d'ammoniaque et d'alcool, soit en la faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool, auquel on a mélangé une petite quantité d'acide sulfurique. L'hématine se dissout et la globuline reste coagulée et combinée à l'acide sulfurique sous l'aspect d'une masse incolore ou grisâtre. On mélange la dernière solution encore chaude avec du carbonate ammonique, on recu<sup>1</sup>eille sur un filtre le précipité de sulfate ammonique et une petite quantité de globuline qui restait dans la liqueur et l'on distille la solution de manière à la réduire à  $\frac{1}{2}$ de son volume; le résidu est de l'hématine pulvérulente à l'état insoluble. On la purifie en la faisant bouillir successivement avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther.

**Propriétés.** — Masse brun noir, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Soluble avec une coloration rouge dans l'alcool qui renferme un alcali ou un acide. Soluble dans les alcalis, qu'elle colore en rouge foncé. Insoluble dans le chloride hydrique. Le chlore dégagé dans de l'eau tenant en suspension de l'hématine, transforme cette substance en un composé chloreux blanc, floconneux, en même temps qu'il se produit du chlorure ferrique qui se dissout.

L'hématine abandonne par la combustion 10 p. 0/0 d'oxyde ferrique. On ne sait pas si l'hématine renferme le fer à l'état d'oxyde ferrique ou bien à celui d'élément organique. En tout cas, elle ne doit pas sa couleur au fer, car on peut enlever complétement ce métal, à l'aide de l'acide sulfurique concentré, sans que la couleur de l'hématine change notablement.

ś

)

¢

k

é

ķ,

105.1 1013 L'eau enlève la globuline et l'hématine à la masse des globules obtenus comme nous l'avons dit plus haut, et qu'on peut préparer également en débarrassant le caillot du sérum à l'aide de papier buvard, et forme avec elles un liquide brun rouge, opaque. On peut évaporer ce liquide à 50°, sans que la globuline et l'hématine perdent leur solubilité; mais à 66° elles se coagulent toutes deux et se séparent sous forme d'une masse rouge brun, qui devient noire par la dessiccation. Si l'on fait passer du chlore dans cette dissolution, il la décolore et en précipite un coagulum blanc; on trouve alors dans le liquide du fer, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et de la chaux.

#### AUTRES PRINCIPES DU SANG.

#### 5. AUTRES PRINCIPES DU SANG.

Comme le sang, pendant son trajet dans l'intérieur du corps et son passage à travers les vaisseaux capillaires, est soumis à l'action d'organes sécréteurs et excréteurs, il est sujet à des changements continuels dans ses principes élémentaires, d'autant plus qu'il reçoit sans cesse sous la forme de chyle et de lymphe, qui viennent s'y réunir, les principes élaborés par la digestion des aliments et qui sont destinés à renouveler les éléments du sang; on doit trouver encore dans ce liquide outre ces dernières substances, un grand nombre d'autres principes dont la nature n'est pas encore bien connue et que jusqu'ici on ne sait pas isoler.

De là vient qu'en examinant du sang au microscope, on voit encore outre les corpuscules sanguins, deux autres espèces de globules qui sont incolores, les uns plus petits, les autres plus gros, moins abondants que les premiers. Les plus petits sont des gouttelettes de graisse; les plus gros sont des globules de lymphe et de chyle. Dans l'analyse du sang si difficile et si incomplète qu'elle ait été jusqu'ici, on trouve, outre ces éléments, un grand nombre d'autres matières.

On y rencontre différents corps gras, cependant toujours en très-petite quantité; les uns, en suspension, sous forme de gouttelettes, les autres dissous et saponifiés; on y trouve aussi de la choléstérine. On peut extraire la graisse de toutes les matières protéiques coagulées, à l'aide de l'éther et de l'alcool; on peut également l'extraire du sang entièrement coagulé et desséché, après avoir épuisé celui-ci par l'eau et l'avoir de nouveau desséché. Une partie de cette graisse se trouve renfermée dans les globules mêmes.

Le liquide qui reste après que le sang a été coagulé par la chaleur, abandonne par l'évaporation une masse extractive jaune, composée d'un mélange, peu connu jusqu'ici, de matières organiques et de sels. Au nombre des premières on compte l'urée et, dans le sang de bœuf, l'acide hippurique. Parmi les derniers, on trouve surtout le chlorure sodique, les sels de soude et de potasse à acides gras, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique. Dans le sang des carnivores on trouve principalement du phosphate sodique et de plus, dans celui des herbivores du carbonate sodique. Le contenu des globules, au contraire, renferme

#### AUTRES PRINCIPES DU SANG.

surtout du phosphate et du chlorure potassiques. Analysé en masse, le sang a la même composition élémentaire que toute la substance musculaire de l'animal dont il provient ; il contient aussi la même quantité d'éléments inorganiques. 1000 p. en poids de globules renferment 688 p. d'eau et 312 p. de corps solides. Dans ce dernier chiffre, les sels inorganiques entrent pour 8 parties sans compter le fer que contient l'hématiné.

1000 parties en poids de sérum renferment 903 parties d'eau et 97 parties de matières solides. Les sels inorganiques entrent dans ce nombre pour 8,5.

Le crusta imflammatoria ou couenne, masse blanc jaunâtre, assez résistante, membraneuse, qui se forme surtout sur le sang des individus atteints de maladies inflammatoires, tient à ce que ses globules se déposent jasqu'à un certain point, avant la coagulation de la fibrine, dont la couche supérieure se coagule alors sans renfermer de globules. En outre, la quantité de fibrine semble augmenter dans les maladies inflammatoires.

On a trouvé des différences sensibles dans la composition du sang, principalement lors de certaines maladies. C'est ainsi que ce liquide renferme du sucre chez les diabétiques; d'ailleurs il doit s'en trouver, bien qu'en quantités infinitésimales dans le sang normal.

**Respiration.** — Le sang veineux foncé, mélangé avec le chyle du canal thoracique, est versé par les deux grands troncs du système veineux, les veines caves, dans le *ventricule droit du cœur* qui le lance dans les poumons. De là, il revient *dans le ventricule gauche, à l'état de sang artériel rouge clair*, d'où il est renvoyé par le tronc artériel le plus volumineux, l'*aorte*, dans tout le reste du corps. Les poumons sont constitués par un tissu excessivement serré et compacte, formé de vaisseaux veineux et artériels très-déliés, et de petites ampoules correspondant aux rameaux des bronches par lesquelles pénétre l'air. Par les parois très-minces et imbibées d'eau de ces petites cellules, l'air inspiré est amené au contact du sang veineux qui absorbe 4 à 5 p. 0/0 de son volume d'oxygène qu'il échange contre un volume presque égal d'acide carbonîque et contre une petite quantité de nitrogène qui sont portés au dehors, par l'expiration, en même temps qu'une quantité notable d'eau. Cet acîde carbonique est vraisemblablement formé dans le

#### CHYLE.

sang pendant son trajet à la périphérie du corps, et dans toutes ses parties; mais probablement surtout dans les vaisseaux capillaires les plus fins, appartenant à ces divers organes, sous l'influence de l'oxygène absorbé dans les poumons, répandu dans tout le corps et exhalé de nouveau par les mêmes organes. Dans le sang de toutes les parties du corps, on trouve de l'acide carbonique et de petites quantités d'oxygène et de nitrogène en dissolution; mais il y a plus d'oxygène dans le sang artériel que dans le sang veineux. Ce dernier, au contraire, renferme relativement plus d'acide carbonique que le sang artériel, et le volume de ce gaz correspond environ au  $\frac{1}{5}$  de celui du sang. Ce sont vraisemblablement les globules qui transportent ces gaz.

La quantité d'air expirée normalement par un homme adulte s'élève à 500 cent. cubes.

La quantité d'eau expirée en 24 heures s'élève à 320 gr., soit 117 kilogr. par an.

La quantité d'acide carbonique expirée en 24 heures est en moyenne de 867 gr., ce qui correspond à 236,5 gr., de carbone. Le corps perd conséquemment, par an 86 kilog. de carbone sous forme d'acide carbonique qui s'exhale par les poumons.

La quantité d'oxygène brûlé en 24 heures, dans l'acte respiratoire, s'élève à 746 gr., soit 272 kilog. par an.

# Chyle.

Le chyle qui est contenu dans les vaisseaux chylifères, dans l'abdomen et dans le canal thoracique pendant que la digestion s'opère dans l'intestin grêle, est ordinairement un liquide trouble, laiteux, où l'on découvre, à l'aide du microscope, différentes espèces de globules. Il se coagule peu de temps après son extraction des vaisseaux chylifères. Le coagulum rougit faiblement au contact de l'air et renferme de la fibrine comme élément principal. Le sérum qui s'en sépare a une réaction faiblement alcaline et contient surtout, outre des matières animales ordinaires et indéterminées et des sels inorganiques, de l'albumine et des corps gras qui viennent nager à sa surface et qui, sans nul doute, constituent l'une des espèces de globules du chyle entourés, à ce qu'il paraît, de matières protéiques.

Digitized by Google

# Lymphe.

La lymphe contenue dans les vaisseaux lymphatiques est un liquide limpide, jaune pâle, dans lequel on découvre, à l'aide du microscope, des gouttelettes graisseuses et des globules incolores, environ de la grosseur des globules sanguins.

Hors des vaisseaux lymphatiques, la lymphe se solidifie promptement en une gelée transparente. Le coagulum est de la fibrine et le liquide qui s'en sépare renferme de l'albumine et les mêmes sels que le sérum du sang. La lymphe se comporte donc comme du sang privé de globules rouges.

## Salive.

La salive sécrétée par six glandes salivaires et mêlée à du mucus, est déversée dans la cavité buccale sous l'influence de la mastication ou d'une irritation quelconque. Vue au microscope, elle présente de trèspetits globules transparents ; sa réaction est ordinairement alcaline. Elle abandonne par la dessiccation, 1 p. 0/0 environ de matières solides. Ces dernières sont formées de mucus, de différents sels et d'une matière non encore analysée, la *ptyaline*. Elle est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, sa dissolution ne se trouble pas par l'ébullition; les acides et les sels métalliques n'y produisent point de précipité. A 70°, elle transforme la fécule en dextrine, puis en sucre. — Ce qu'il y a de remarquable, c'est que dans le résidu de la salive on trouve toujours une petite quantité d'un composé de *sulfocyanogène*, qu'on enlève à l'aide de l'alcool et qui se colore en rouge sang par le chlorure ferrique.

Le tartre des dents qui provient de la salive est composé des mêmes substances minérales que les os cimentés par les éléments organiques de la salive. Les concrétions salivaires du cheval et de l'âne se composent presque uniquement de carbonate calcique et d'une très-petite quantité seulement de phosphate.

# Suc gastrique.

Le suc gastrique sécrété, pendant la digestion, par de petites glandes placées dans la muqueuse stomachale est un liquide aqueux très-acide qui, suivant le docteur Blondlot, doit son acidité au biphosphate calcique. Ce chimiste se fonde principalement pour avancer ce fait sur ce que : 1° le suc gastrique détermine dans l'eau de chaux un précipité de phosphate calcique; 2° le suc gastrique ne coagule pas l'albumine; 3° ce liquide ne saurait être neutralisé à la température de l'ébullition par le carbonate calcique; 4° le produit de la distillation du suc gastrique est neutre et s'il passe un peu de chloride hydrique à la fin de l'opération, cela tient à la décomposition des chlorures opérée par le biphosphate calcique.

Suivant d'autres chimistes, le suc gastrique doit son acidité à l'acide lactique ou au chloride hydrique.

D'après le premier physiologiste que nous avons cité, ce liquide présente la composition suivante :

Eau	96,71
Biphosphate calcique	0,60
Chlorure calcique	0,32
Chlorure sodique	0,16
Chlorhydrate ammonique	0,3 <b>6</b>
Matière organique	1,80
Perte	0,05
	100,00

La nature de la matière organique que quelques auteurs désignent sous le nom de *pepsine* est encore inconnue; quoi qu'il en soit, c'est à cette matière agissant simultanément avec un acide, que semble être due l'action dissolvante qu'exerce le suc gastrique sur certains aliments insolubles par eux-mêmes, tels que, par exemple, la fibrine coagulée et l'albumine. L'eau faiblement acidulée par le chloride hydrique et mise en digestion avec un fragment de muqueuse stomachale acquiert BILE.

la propriété de dissoudre (digérer) l'albumine coagulée, la fibrine, la chair, etc. L'alcool à la température de l'ébullition lui fait perdre cette faculté.

Le suc intestinal muqueux qui a toujours une réaction alcaline possède également la propriété de transformer la fécule en dextrine et en sucre, et la faculté de dissoudre les matières protéiques.

# Bile.

Le foie sépare la bile du sang veineux que lui amène la veine porte. Le foie est composé de très-petites glandes granuleuses, disposées les unes à côté des autres et maintenues par un tissu serré. Dans les interstices laissés par ces cellules, sont disposées les extrémités les plus ténues des canaux biliaires chargés de conduire la bile au dehors, à mesure qu'elle est sécrétée par les rameaux les plus fins de la veine porte où elle se sépare du sang; là aussi viennent s'ouvrir les ramifications de l'artère hépatique qui amène le sang destiné à la nutrition de cet organe et enfin les veines capillaires, qui conduisent dans les veines hépatiques le sang destiné à l'élaboration de la bile et qui est ramené de là dans les poumons, par l'intermédiaire de la veine cave et du ventricule droit du cœur.

Les vaisseaux biliaires les plus fins conduisent la bile dans des vaisseaux de plus en plus gros qui se réunissent enfin en un seul et même tronc, le canal cholédoque. Celui-ci amène la bile pendant la digestion dans le duodénum et hors ce temps, par un canal particulier, dans la vésicule biliaire, où elle s'accumule jusqu'au moment d'une nouvelle digestion.

La masse du foie, découpée en morceaux et traitée par l'eau, donne une solution qui, lorsqu'on la fait chauffer, laisse coaguler de l'albumine et qui contient en outre les autres éléments ordinaires des liquides animaux. On trouve aussi comme élément constant du tissu du foie, une certaine quantité de sucre de raisin. Le foie paraît être destiné à enlever au sang des substances amyliques qu'il retient dans son tissu et transforme ensuite en sucre qui passe dans le sang.

La bile est un liquide mucilagineux vert jaunâtre, d'une saveur

amère et d'une odeur repoussante, mais dont la couleur et l'odeur varient avec les différentes classes d'animaux. Sa réaction est, la plupart du temps, légèrement alcaline, jamais acide. Elle tient en dissolution dans l'eau 10 à 14 centièmes de matières solides.

Ses éléments caractéristiques sont deux sels de soude à acides particuliers, l'acide cholique et l'acide taurocholique.

Elle renferme en plus petite quantité du *mucus*, une *matière colo*rante (1) encore peu connue et qui provient vraisemblablement de l'hématine du sang, des *acides gras*, de la *cholestérine* et des *matières extractives organiques* indéterminées. La bile complétement desséchée laisse après calcination environ 12 p. 0/0 de cendres, consistant en sels de soude, de potasse, de chaux, de fer combinés aux acides sulfurique, phosphorique, carbonique et au chlore. Dans certaines espèces d'animaux inférieurs la bile renfermerait aussi des traces de cuivre.

L'étude suivante de la bile se rapporte à celle du bœuf; cependant la bile de tous les animaux semble présenter essentiellement la même composition.

1. Acide cholique,  $\dot{H} + C^{5}{}^{2}H^{4}{}^{2}NO^{14}$ . On évapore à siccité de la bile fraîche; on fait macérer à froid le résidu avec de l'alcool absolu et l'on décolore la dissolution en la laissant en contact avec du charbon animal; on filtre; on ajoute un peu d'éther. Après plusieurs heures de repos, il se dépose une masse glutineuse, colorée, qu'on sépare du liquide par décantation, puis on ajoute à ce liquide une nouvelle quantité d'éther. Au bout d'un temps assez long, il se sépare un mélange de sels alcalins des deux acides, sous forme de cristaux aiguillés, déliés, qu'on sépare du liquide surnageant, qu'on lave avec une petite quantité d'éther et qu'on dissout ensuite dans l'eau. On mélange cette solution avec de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'elle devienne fortement laiteuse, puis on l'abandonne à elle-même. Après 24 heures, le liquide est rempli de cristaux d'acide cholique qu'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau dans l'eau bouillante. L'acide taurocholique reste



<sup>(1)</sup> Sous l'influence de l'acide nitreux cette matière colorante passe successivement comme la bile du vert au bleu, au violet, au rouge et finalement se détruit.

BILE.

en dissolution. La masse amorphe qui s'est séparée la première se trans] forme aussi en cristaux, après un temps assez long.

L'acide cholique constitue des aiguilles blanches déliées qui, comprimées en masse, forment une plaque dont l'aspect est aussi soyeux que celui du velours; il a une saveur douceâtre et amère; il est peu soluble dans l'eau et très-soluble sans l'alcool. Lorsqu'on évapore sa dissolution alcoolique il se transforme en une masse résineuse. Il est fusible. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont très-solubles et ont une saveur très-douce. Chauffé avec l'acide sulfurique et une dissolution de sucre, il prend une couleur rouge violet.

Par l'ébullition avec les alcalis, l'acide cholique se transforme en glycine ou sucre de gélatine (1) et en acide cholalique.

Acide cholalique,  $H + C^{4*}H^{5*}O^{5}$ . Le meilleur mode de préparation consiste à faire bouillir l'acide cholique avec de l'eau de baryte. Octaèdres incolores, brillants, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution de ses sels alcalins a une saveur très-amère d'abord, puis douceâtre. Les acides le précipitent à l'état de masse blanche amorphe, mais qui devient bientôt cristalline, principalement lorsqu'on y ajoute de l'éther. Il se comporte avec les dissolutions sucrées comme l'acide cholique.

Par l'ébullition avec les acides, l'acide cholique se transforme, comme nous l'avons déjà vu, en glycine et en acide cholalique, mais ce dernier subit immédiatement une transformation plus complète, et produit, en abandonnant un ou plusieurs équivalents d'eau, suivant la durée de l'action des acides, différents corps résineux qui ont entre eux beaucoup d'analogie et auxquels on a donné les noms d'acide choloïdique, d'acide cholonique, d'acide fellique, et de dyslysine. Le premier produit de transformation est l'acide choloïdique, le dernier la dyslysine.

Acide choloïdique, C<sup>48</sup>H<sup>39</sup>O<sup>9</sup>. Il est amorphe, fusible au-dessus de 100°, très-amer, très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et soluble dans les alcalis.

Dyslysine, C'\*H<sup>36</sup>O<sup>6</sup>. Amorphe, résineuse, insoluble dans l'eau, dans

(1) = C'H NO: (Voyez tissus gélatineux).

#### BILE.

l'alcool froid et dans les alcalis; peu soluble dans l'alcool bouillant et plus soluble dans l'éther.

2. Acide taurocholique, C<sup>5</sup><sup>2</sup>H<sup>45</sup>NO<sup>14</sup>S<sup>2</sup>. Cet acide semble exister dans la bile des serpents et des chiens à l'exclusion de l'acide cholique. Si l'on mélange de la bile fraîche avec de l'acétate plombique neutre, on obtient un précipité encore glutineux, renfermant principalement, outre du mucus et le principe colorant, du cholate plombique. Si l'on mélange le liquide filtré avec de l'acétate plombique basique, on obtient de nouveau un précipité analogue qui contient du cholate et du taurocholate plombiques basiques et les sels plombiques des acides gras de la bile. En raison de la grande analogie que présente l'acide taurocholique avec l'acide cholique et de la facilité avec laquelle il se décompose, on n'est pas encore parvenu à l'isoler sans qu'il soit altéré. On a établi sa composition d'après ses produits de décomposition. Les acides et les alcalis le transforment en taurine et en les mêmes acides qu'ils produisent avec l'acide cholique.

Taurine, C'H'NO'S<sup>2</sup>. Grands prismes hexagonaux, incolores, d'une saveur faible, tout à fait neutres. Elle ne peut pas être fondue sans se décomposer; elle est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; l'acide nitrique ne la détruit pas. Fondue avec précaution avec de l'hydrate potassique, elle se transforme en sulfate et en acétate potassiques et en ammoniaque. Elle a la même composition qu'une combinaison de 1 atome d'aldéhydate ammonique et 2 atomes d'acide sulfureux.

Si l'on mêle *la bile brute* avec du chloride hydrique et qu'on fasse bouillir le mélange, il s'y forme un précipité mou, aggloméré en une seule masse et constitué par les produits de décomposition résinoïdes; le liquide surnageant renferme notamment, outre les sels ordinaires de la bile, beaucoup de chlorure sodique, la glycine et la taurine. Après avoir concentré le liquide par évaporation, on précipite la taurine par l'alcool et on la purifie par des cristallisations répétées. C'est là le procédé le plus simple pour l'obtenir. La bile subit par la putréfaction une décomposition analogue à celle que nous venons d'indiquer et l'on peut obtenir ainsi une quantité plus considérable d'acide cholalique.

3. Cholestérine, C<sup>8</sup><sup>4</sup>H<sup>7</sup><sup>2</sup>O<sup>3</sup>. On l'extrait de la bile desséchée au moyen de l'éther. Elle constitue en ontre un élément du cerveau, des nerfs, du jaune d'œuf, du sang, du méconium, des fèces et de certains liquides

Digitized by Google

produits dans l'hydropisie. C'est dans les calculs biliaires qu'on la trouve en plus grande quantité, souvent même elle les constitue en totalité. Pour l'obtenir, on dissout ces concrétions dans l'alcool bouillant, on filtre la solution et la cholestérine cristallise par le refroidissement.

La cholestérine cristallise en lamelles incolores, nacrées, et, dans un mélange d'alcool et d'éther, en prismes réguliers en forme de tables qui contiennent 2 éq. d'eau. Elle est inodore, insipide; fond à  $137^{\circ}$  et cristallise par le refroidissement; chauffée à l'abri du contact de l'air, elle se sublime en grande partie sans se décomposer. Elle est peu soluble dans l'alcool froid. La potasse caustique ne l'altère pas, même lorsqu'on la fond avec elle. Dans le chlore sec, elle s'échauffe au point d'entrer en fusion et dégage du chloride hydrique. Saturée peu à peu et complétement par le chlore gazeux, elle forme une masse blanche amorphe, inodore, insoluble dans l'eau, qui fond à 60° et qui a pour composition C<sup>\*</sup>4H<sup>\*</sup>°Gl<sup>+2</sup>O<sup>3</sup>.

La bile du porc diffère de celle de tous les autres animaux en ce qu'elle contient deux acides particuliers, l'acide hyocholique, C<sup>54</sup>H<sup>43</sup>NO<sup>10</sup>, et l'acide hyocholéique, C<sup>54</sup>H<sup>45</sup>NHO<sup>12</sup>S<sup>2</sup>, qui ont d'ailleurs les mêmes propriétés et la même manière de se comporter avec les acides et les alcalis que les deux acides ordinaires de la bile.

Acide lithofellique,  $\dot{H} + C^{*0}H^{35}O^7$ . C'est l'élément principal d'une espèce de bézoards orientaux qui diffèrent par leur fusibilité et par leur couleur verte des bézoards qui renferment de l'acide ellagique (V. p. 401). Cet acide est vraisemblablement un produit de décomposition des éléments de la bile formé dans le corps pendant la vie. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis étendus d'où les acides le précipitent, également soluble dans l'alcool où il cristallise en prismes courts et incolores. Il fond à 204° et donne avec l'acide sulfurique et les dissolutions sucrées la même réaction que la bile.

# Peau et ses sécrétions.

(TISSUS CORNÉS.)

L'enveloppe générale du corps se compose de l'épiderme et de la peau ou derme.

L'épiderme est une couche cornée dépourvue de vaisseaux sanguins. Elle est formée de cellules microscopiques aplaties et serrées les unes contre les autres. Au-dessous d'elle, sur la peau, se trouve une couche muqueuse (réseau de Malpighi) qui est sans doute une couche d'épiderme non encore durci.

Le derme est un tissu solide, élastique, muni de vaisseaux sanguins et formé de fibres cellulaires constituées par un tissu cellulaire. Audessous de lui, on trouve le tissu cellulaire graisseux qui contient deux espèces de petites glandes agglomérées qui sécrètent, les unes la sueur aqueuse, les autres les substances grasses qui sont à la surface de la peau. Les canaux des premières s'ouvrent dans les pores de l'épiderme, ceux des secondes dans les follicules pileux. Une grande quantité d'eau et un peu d'acide carbonique s'échappent en outre de toute la surface de la peau, suivant des lois purement physiques.

Le derme se transforme en gélatine par une ébullition prolongée avec de l'eau et se dissout (V. plus loin *matières gélatinisables*). Cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement. Cette transformation a lieu bien plus rapidement sous l'influence des acides. — Placée dans une solution de sulfate ferrique basique ou de chlorure mercurique, la peau s'unit à ces sels et désormais ne se corrompt plus. Le caractère le plus tranché de la peau est son affinité pour l'acide tannique qu'elle enlève à toutes les infusions des plantes qui en contiennent et avec lequel elle s'unit pour former un composé insoluble dans l'eau et imputrescible. C'est sur cette action que repose le *tannage* ou transformation de la peau en cuir.

Les tissus cornés tels que l'épiderme, les ongles, les griffes, les sabots, les cornes, la baleine, la laine, les plumes, les écailles, l'écaille de la tortue et de semblables prolongements de la peau et d'autres e nveloppes analogues, sont formés par différentes matières organisées, dont cependant la plus grande partie semble être constituée par une seule et même substance nitrogénée et sulfurée très-voisine des matières protéiques. Tous ces tissus sont solubles à chaud dans la potasse caustique, avec laquelle ils dégagent beaucoup d'ammoniaque en formant du sulfure potassique. Les acides précipitent alors de la dissolution une substance nitrogénée gélatineuse. L'acide nitrique les colore en jaune et les détruit; l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu les transforme en tyrosine (V. p. 490). Soumis à la distillation sèche, ils donnent une grande quantité de produits nitrogénés.

L'épiderme renferme	0,74 p. 0	/0 de soufre.
Les ongles	2,8	
Le sabot de cheval,	4,2	·
La baleine,	3,6	

Ces matières contiennent en outre de petites quantités de phosphate calcique, d'oxyde ferrique et d'acide silicique. Les barbes des plumes des oiseaux renferment toujours et en grande quantité de l'acide silicique (1).

Les cheveux de l'homme sont essentiellement formés d'une matière protéique qui renferme au delà de 5 p. 0/0 de soufre. Cette grande quantité de soufre fait que les cheveux de couleur claire noircissent au contact des sels métalliques. Les cheveux contiennent aussi un peu de phosphate calcique, d'autres sels en petite quantité et de l'oxyde ferrique. On ne connaît pas la cause de la coloration diverse des poils et des cheveux.

La matière sébacée qui lubréfie la surface de la peau de l'homme contient une graisse solide et un autre liquide. Elle est acidifiée par

Digitized by Google

<sup>(1)</sup> La chitine qui constitue le squelette proprement dit, la carapace et les élytres de tous les insectes, diffère complétement de toutes ces matières par sa composition et par sa manière de se comporter avec les réactifs. Elle est insoluble dans la dissolution de potasse caustique la plus concentrée; elle se carbonise sans fondre sous l'influence de la chaleur. Elle renferme 6,5 p. 0;0 de nitrogène.

#### MUSCLES.

l'acide lactique (?) et renferme en outre des sels qui se trouvaient contenus dans les liquides évaporés à la surface du corps. Chez les moutons, cette matière est composée de plusieurs corps gras et d'un savon à bases de chaux et de potasse.

La sueur est acide et contient de l'acide acétique libre, de l'acide formique et de l'acide carbonique. Elle ne renferme que de  $\frac{1}{2}$  à 2 p. 0/0 de corps solides, formés de matières animales indéterminées, de chlorure potassique et de chlorure sodique. La sueur douée d'une odeur forte semble renfermer de l'acide caproïque et quelquefois aussi un composé sulfuré organique volatil. Dans certaines maladies, la sueur renferme aussi de l'urée.

# Muscles.

Les plus petites parties des muscles qu'on ait pu apercevoir jusqu'ici, sont formées de petits filaments microscopiques rougeâtres, réunis entre eux en faisceaux. Les plus petits faisceaux musculaires sont entourés par des gaînes celluleuses et sont réunis en grands faisceaux par le tissu cellulaire. Un grand nombre de ces derniers faisceaux unis ensemble par le tissu cellulaire constituent un seul muscle. Dans l'intérieur de ce dernier tissu on trouve un réseau de vaisseaux sanguins capillaires et des nerfs.

L'élément principal de la fibre musculaire (*les fibrilles*) est une matière protéique très-analogue à la fibrine coagulée du sang, mais qui en est cependant parfaitement distincte; c'est la syntonine (fibrine des muscles). Pour isoler la syntonine, on hache très-fin de la chair maigre, on la traite par l'eau et on l'exprime autant de fois que le liquide qui s'en écoule se trouble encore par l'ébullition. Puis on mélange la masse avec de l'eau renfermant 4 p. 0/0 de chloride hydrique, dans laquelle la syntonine se dissout facilement. On neutralise par l'ammoniaque la solution filtrée ; elle se prend alors en gelée et la syntonine s'en sépare peu à peu. Après avoir été lavée, cette matière constitue une masse blanche, élastique qui, lorsqu'elle est encore humide, est soluble dans les alcalis étendus, comme l'albumine. Les sels alcalins la précipitent de cette dissolution ; elle est insoluble dans une dissolution de salpêtre.

MUSCLES.

Après sa dessiccation complète, la viande ne laisse guère que 23 p. 0/0 de matières solides; elle renferme donc 77 p. 0/0 d'eau. Dans la masse solide, 6 p. 0/0 sont solubles dans l'eau. La chair hachée épuisée par l'eau et desséchée ne laisse que 17 p. 0/0 de résidu. Le liquide rougeâtre qu'on obtient en exprimant la viande fraîche, possède une réaction acide qu'il doit à l'acide lactique et aux biphosphates alcalins; la chaleur le coagule. Le coagulum est de l'albumine colorée ordinairement par l'hématine qui ne se prend qu'en dernier lieu. La présence de l'acide acétique et du caillot indiquent de plus celle de la caséine.

Ce liquide contient en outre de la créatine, de la créatinine, de l'acide inosique, de l'inosite (p. 508) et des sels, notamment du lactate et du phosphate potassiques; des sels potassiques à acides volatils (acides acétique et formique?), du chlorure potassique et du phosphate magnésique. On n'y rencontre du chlorure sodique et du phosphate calcique qu'en petites quantités et l'on n'y a jamais trouvé de sulfates.

Créatine,  $C^{8}H^{9}N^{3}O^{4} + 2$  aq. Elle existe dans la chair et dans l'urine de tous les animaux, mais seulement en quantité minime et variable. La chair du gibier, celle des poules et surtout celle du cabillaud doivent être employées de préférence pour la préparation de la créatine. On hache la chair, on l'épuise par l'eau, puis on l'exprime; on fait bouillir le liquide ainsi obtenu, pour coaguler l'albumine qu'il contient; on précipite l'acide phosphorique et le phosphate magnésique en traitant la liqueur par un excès d'eau de baryte; après avoir filtré, on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il soit réduit à  $\frac{4}{20}$  de son volume primitif; la créatine cristallise alors peu à peu et on la purifie par des cristallisations répétées.

La créatine constitue des prismes brillants, incolores, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, d'une saveur faible et amère. A 100° elle perd ses 2 at. d'eau.

Créatinine, C<sup>\*</sup>H<sup>7</sup>N<sup>3</sup>O<sup>2</sup>. Base organique qui forme avec les acides des sels cristallisables. On la rencontre non-seulement dans le liquide provenant des muscles, mais encore dans l'urine. On l'obtient en chauffant la créatine avec les acides et surtout avec le chloride hydrique, avec lesquels elle reste combinée lorsqu'on a évaporé le liquide. La créatinine constitue des prismes incolores; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau que la créatine, elle a une réaction alcaline et chasse l'ammoniaque de ses combinaisons. 508

Sarkosine, C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>NO<sup>4</sup>. C'est également une base qu'on obtient en chauffant la créatine avec les alcalis. Dans cette réaction, la créatine s'empare des éléments de 2 at. d'eau et se décompose en sarkosine et en urée, qui, sous l'influence de l'alcali, se transforme en ammoniaque et en acide carbonique. Lorsqu'on emploie pour cette préparation l'hydrate barytique, il se dégage de l'ammoniaque et il se sépare du carbonate barytique. Prismes rhomboédriques, incolores, très-solubles dans l'eau, fusibles, sublimables, d'une saveur douceâtre et âcre. Leur réaction n'est pas alcaline.

Acide inosique,  $H + C^{\circ}H^{\circ}N^{2}O^{\circ}$ . Incristallisable. On ne peut l'obtenir que sous la forme d'un liquide sirupeux doué d'une saveur analogue à celle d'une décoction de viande. L'alcool le précipite à l'état solide. Son sel barytique constitue des lamelles cristallines douées d'un éclat pacré. On trouve cet acide dans l'eau-mère d'où l'on a extrait la créatine.

Inosite,  $C^{12}H^{12}O^{12} + 4$  aq. Principalement dans le muscle qui constitue le cœur. Elle forme des cristaux incolores, s'effleurissant par la chaleur; elle possède une saveur douce, elle est très-soluble dans l'eau, fusible, non fermentescible; on ne peut la transformer en sucre de raisin. Elle reste dans l'eau-mère où a cristallisé la créatine. Evaporée presque à siccité et additionnée d'un peu d'ammoniaque et de chlorure calcique, elle produit une couleur rose vif.

Hypoxanthine, C'<sup>0</sup>H<sup>1</sup>N<sup>4</sup>O<sup>2</sup>. Jusqu'à présent on ne l'a trouvée que dans le liquide qui imprégne la rate de l'homme et celle du , bœuf (accompagnant l'acide urique), dans le cœur, dans le sang de bœuf et dans le sang des malades atteints de leucocythémie. L'hypoxanthine est une poudre cristalline, blanche, à peine soluble dans l'eau. Elle est soluble dans la potasse; on peut la précipiter, exempte de potasse, de cette dissolution à l'aide de l'acide carbonique; elle n'est pas précipitée par le chlorhydrate ammonique.

# 08.

Les os diffèrent de tous les autres organes par la grande quantité de matières inorganiques qu'ils contiennent, composée notamment de phosphate calcique (terre d'os). De petites lamelles d'os paraissent sous le microscope constituées par une masse homogène, transparente, sans structure déterminée, dans laquelle sont distribués de petits tubes remphis d'un tissu graisseux et riche en vaisseaux, les *canaux médullaires*, séparés par de petites cellules disposées régulièrement et garnies de petits canaux rayonnant autour d'elles.

Si l'on place un os dans le chloride hydrique très-étendu, la terre d'os est dissoute et il reste la partie organique, le *cartilage*, traversé par tous les petits vaisseaux et les membranes contenues dans les os, flexible, mou, transparent et conservant la forme de l'os, d'où il provient. Il se crispe un peu par la dessiccation, devient dur et cassant mais conserve cependant sa transparence. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se dissout en formant, par le refroidissement, une masse gélatineuse.

L'eau chauffée au delà de 100°, par conséquent soumise à une plus forte pression que celle de l'atmosphère, enlève aux os tout leur cartilage et le dissout sous forme de gélatine en laissant la *terre d'os* pure.

Les os brûlés au contact de l'air sont débarrassés des matières organiques qu'ils contenaient et qui sont détruites, tandis que la terre d'os blanche subsiste avec la forme de l'os. Cette dernière est composée de phosphate calcique,  $\dot{C}a^{5}\ddot{\vec{P}}$ , mélangé de carbonate calcique en quantité variable suivant les différents animaux, ainsi que de traces de phosphate magnésique et de fluorure calcique. Pendant la vie, la chaux se trouve dans les os des animaux à l'état de carbonate; on n'a pas encore pu décider si la substance sans structure des os est une combinaison chimique de gélatine et de phosphate calcique ou seulement un mélange de ces deux matières.

Le rapport de la gélatine à la substance inorganique qu'on évalue par la calcination des os, varie un peu suivant les divers os du corps, les différents âges et les classes d'animaux. Dans l'os pariétal de l'homme, par exemple, on trouve 68  $\frac{1}{2}$  p. 0/0, dans le sternum, 64  $\frac{1}{2}$  p. 0/0 et dans le tibia, 66 p. 0/0 de matière inorganique.

Les os humains complétement desséchés renferment plus de 8 p. 0/0 de carbonate calcique, c'est-à-dire, 3 fois plus que ceux de bœufs. En moyenne sur 100 parties, les os contiennent 57 de phosphate calcique et 33 de gélatine.

Les *dents* renferment les mêmes éléments que les os, seulement moins de cartilage. La substance particulière des dents est formée de plus de 64 p. 0/0 de phosphates calcique et magnésique et 28 p. 0/0 de cartilage. L'émail des dents, au contraire, qui est formé d'aiguilles perpendiculaires ou de filaments microscopiques d'un tissu compacte, renferme environ 88 p. 0/0 de phosphate calcique (avec un peu de fluorure calcique) et 10 p. 0/0 de carbonates calcique et magnésique.

Le bois des animaux du genre cerf présente la même composition que les os.

# Matières gélatinisables.

Elles font parties des éléments constitutifs du corps des animaux et ne se rencontrent pas dans le règne végétal. A l'état organisé, elles forment les *cartilages* en général, les *tendons*, les *ligaments*, le *tissu cellulaire*, les *membranes séreuses*, le *derme*, etc. Tous ces tissus insolubles par eux-mêmes dans l'eau, possèdent la propriété de subir, à ce qu'il semble, par une ébullition prolongée avec ce liquide, une modification isomérique et de se dissoudre à l'état de gélatine qui se prend en masse par le refroidissement.

Le tissu élastique, qui constitue les ligaments jaunes de la colonne vertébrale, le ligament de la nuque et l'enveloppe extérieure des artères ne subit pas complétement cette métamorphose.

La gélatine obtenue à l'aide de tous ces tissus très-différents les uns des autres par leur structure intime est de deux sortes, la gélatine ordinaire, et la chondrine.

## 1. GÉLATINE.

**Préparation.** — Au moyen des cartilages des os, de la corne de cerf, des os de poissons, de la peau (corium), des tendons, des membranes séreuses, de l'ichtyocolle. La solution aqueuse de ces substances, obtenue en les faisant bouillir, se solidifie en une gelée ferme qui, après avoir été



desséchée, constitue la colle forte des ébénistes. On obtient très-facilement de la gélatine pure en faisant bouillir avec de l'eau de la corne de cerf rapée, de l'ichtyocolle ou du cartilage débarrassé de la matière inorganique par le chloride hydrique, et en filtrant la solution à la température de + 50° environ.

**Propriétés.** — La gélatine est incolore, transparente, dure, insipide et inodore ; elle se ramollit lorsqu'on la chauffe et se décompose ensuite. Elle se gonfie dans l'eau froide et se dissout ensuite parfaitement sous l'influence de la chaleur. La solution, ne contenant même que 1 p. 0/0 de gélatine, se transforme, par le refroidissement, en une gelée transparente, et qui varie cependant avec les différents tissus d'où l'on a extrait la gélatine. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle laisse toujours par la combustion un petit résidu de matière inorganique.

La dissolution de cette gélatine n'est *pas* précipitée par l'alun, ni par le sulfate ferrique neutre, ni par les acétates plombiques neutre et basique.

L'acide tannique précipite complétement la gélatine de sa dissolution suivant que l'on verse la solution de gélatine dans un excès d'acide tannique ou que l'on fait l'inverse, on obtient des combinaisons dont la composition est différente. Le précipité blanc qu'on obtient d'abord, se transforme ordinairement en une masse épaisse, tenace et agglutinée. Les tissus gélatinisables, lors même qu'ils ne sont pas transformés en gélatine, se combinent à l'acide tannique et le séparent complétement de l'eau dans laquelle il est dissous; c'est sur cette propriété que repose le tannage des peaux (p. 398).

Si l'on fait passer du chlore dans une solution de gélatine, ce gaz en précipite une masse blanche, tenace, analogue à la peau; quand ce précipité est humide, il possède l'odeur d'acide chloreux; desséché avec précaution, il est insoluble dans l'eau et contient de l'acide chloreux.

L'acide acétique dissout facilement la gélatine, la solution est collante mais ne se gélatinise pas.

La gélatine contient plus de 18 p. 0/0 de nitrogène et une petite quantité de soufre. La formule qui représente sa composition n'est pas encore établie d'une manière positive.

**Produits de transformation de la gélatine.** — Par l'ébullition prolongée, surtout à une température bien supérieure à + 100°, la

#### GÉLATINE.

solution perd la propriété de se gélatiniser. Par l'évaporation elle se dessèche en une masse jaunâtre, gommeuse, très-soluble dans l'eau froide; la transformation qui se produit alors n'est pas parfaitement connue.

Comme les matières protéiques soumises au même traitement, la gélatine distillée avec l'hyperoxyde manganique ou le bichromate potassique et l'acide sulfurique, donne naissance à des produits très-nombreux (p. 486).

Soumise à la distillation sèche elle donne un grand nombre de composés parmi lesquels on trouve du carbonate ammonique et des bases volatiles dont les plus remarquables sont : la picoline, la méthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, la pyridine, la lutidine et la butylamine (4).

Sucre de gélatine (glycocolle), C'H<sup>5</sup>NO<sup>4</sup>. C'est une base organique analogue, par sa manière de se comporter, à l'urée et qu'on obtient par l'action des acides concentrés et des alcalis sur la gélatine. Si l'on étend d'eau la solution incolore de gélatine dans l'acide sulfurique et qu'on la fasse bouillir pendant longtemps, il se produit, outre l'ammoniaque et d'autres corps mal définis, du sucre de gélatine.

On obtient encore le glycocolle, en même temps que de la leucine, en faisant bouillir de la gélatine avec une solution concentrée de potasse aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque. On neutralise la solution par l'acide sulfurique, on la mélange avec de l'oxyde plombique hydraté pour décomposer le sulfate de glycocolle formé, on filtre, on évapore, à 100°, jusqu'à siccité et l'on sépare du résidu la leucine et le sucre de gélatine par l'esprit de vin bouillant, pour les isoler ensuite l'un de l'autre par cristallisation. Le sucre de gélatine résulte encore de la décomposition de l'acide cholique par les acides et les alcalis (page 500), ainsi que de l'action des acides sur l'acide hippurique, qui est alors transformé complétement en glycocolle et en acide benzoïque.

### 512

÷

<sup>(1)</sup> Ces bases volatiles existent dans le liquide qu'on nomme huile animale de Dippel. On se procure cette dernière en rectifiant l'huile animale infecte obtenue en grand dans la préparation du noir d'os par la distillation des os débarrassés de leur graisse.

L'acide hippurique est, par conséquent, la matière première qu'on doit préférer pour la préparation du sucre de gélatine. On le dissout, à la température de l'ébullition, dans l'acide sulfurique étendu, et l'on fait bouillir la solution pendant plusieurs heures. La plus grande partie de l'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. On mélange le liquide filtré avec de l'hydrate barytique ou calcique et l'on sépare ainsi du glycocolle l'acide sulfurique et le reste de l'acide benzoïque; on filtre de nouveau la dissolution et on l'évapore jusqu'à cristallisation.

Le sucre de gélatine cristallise en prismes rhomboëdriques, incolores et durs. Il a une saveur douce ; il est très-soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 178° en se décomposant. Le glycocolle se combine en plusieurs proportions avec les acides. Le chlorhydrate, C'H<sup>5</sup>NO<sup>4</sup>.HGl, constitue des prismes incolores, déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient en faisant bouillir l'acide hippurique avec du chloride hydrique concentré. Le composé basique forme des cristaux inaltérables à l'air. Si l'on mélange la dissolution d'un de ses sels avec de l'ammoniaque concentrée et qu'on y verse ensuite de l'alcool, le glycocolle se précipite sous forme de poudre cristalline.

D'un autre côté, le sucre de gélatine se combine également avec les oxydes métalliques; il dissout, par exemple, les oxydes cuivrique ét argentique, et forme avec eux des composés cristallisables. Il se combine même avec les sels. Les composés qu'il forme avec les nitrates potassique et argentique sont cristallisables.

### 2. CHONDRINE.

**Préparation.** — Au moyen des cartilages permanents (non ossifiables), tels que ceux des côtes, des articulations de la tête, de la trachée, du larynx, des cartilages du nez, de la cornée et des cartilages des os avant leur ossification.

**Propriétés.** — La solution se solidifie par le refroidissement, comme celle de la gélatine ordinaire ; desséchée elle présente le même aspect que cette dernière. Sa solution n'est pas seulement précipitée par l'acide tannique, mais encore par l'acide acétique, l'alun, l'acétate plombique et le sulfate ferrique qui ne précipitent pas la gélatine proprement

#### GRAISSE.

dite. Le précipité produit par l'alun constitue de gros flocons épais et blancs, il est soluble dans un excès d'alun et dans plusieurs autres dissolutions salines.

Par la combustion, la chondrine abandonne aussi de la terre d'os. Elle renferme plus de 14 p. 0/0 de nitrogène et une petite quantité de soufre.

La gélatine des os des poissons cartilagineux se distingue des deux autres espèces de gélatines, en ce que sa solution ne se gélatinise pas; elle se comporte du reste comme la chondrine. — La substance organique des écailles de poissons qui renferme environ 50 p. 0/0 de terre d'os ressemble également à la chondrine (1).

# Graisse.

La graisse se présente sous différentes formes, dans le corps des animaux. Elle existe en partie dissoute à l'état de savon, comme dans le sang et la bile ; en partie suspendue dans les liquides sous la forme de gouttelettes ou de petits globules, comme dans le lait et dans le sang; en partie à l'état libre imprégnant les tissus ou renfermée dans des cellules spéciales; on la rencontre dans cet état, surtout sous la peau.

Dans le chapitre qui traite des corps gras (p. 351 et suivantes), nous avons dit que la plupart des graisses qu'on rencontre dans le règne animal, sont identiques à celles qui existent le plus abondamment dans les végétaux, aussi l'état naturel, les propriétés et la composition de chaque corps gras animal ont-ils été exposés là. Quant aux corps gras qu'on trouve dans le beurre des animaux, voir à l'article *Lait*.

Les éléments essentiels de la graisse humaine sont la margarine et l'élaïne; elle renferme en outre un peu de stéarine.

<sup>(1)</sup> La soie brute se compose d'environ 53 p. 0/0 de fibre soyeuse, 20 de gélatine, 24 d'albumine et d'un peu de graisse. Sa gélatine se comporte tout à fait comme la gélatine ordinaire, sauf qu'elle ne se gélatinise pas. La fibre soyeuse se rapproche, par sa manière de se comporter, de la substance épidermique.

# Mucus.

Dans le liquide sécrété par les membranes muqueuses, on aperçoit de petits granules microscopiques, transparents, et de petits fragments de cellules de l'épiderme (épithélium), séparés de la membrane séreuse.

L'élément caractéristique du mucus est un corps nitrogéné particulier qu'on n'a pas encore pu préparer à l'état de pureté (mucine). Ce corps semble n'être pas dissous dans l'eau du mucus, mais il paraît seulement gonfié, et constitue un liquide filant qui contient, outre la mucine, des chlorures sodique et potassique et de petites quantités d'autres sels. Le mucus ne se coagule pas sous l'influence de la chaleur, mais il est précipité par l'alcool et par l'acide acétique étendu.

# Liquide des membranes séreuses.

Le liquide produit dans les hydropisies contient de l'albumine en proportion variable et quelquefois très-considérable. Il renferme, en outre, les sels qu'on rencontre ordinairement dans les liquides animaux et des substances qu'on n'a pas déterminées (matières extractives). Ce liquide est ordinairement alcalin. Quelquefois il contient de l'urée et de la cholestérine en suspension sous forme de lamelles très-minces. Le liquide amniotique et celui des hydatydes renferment les mêmes éléments. Soumis à l'ébullition avec de l'acide nitrique, ces liquides sont plus ou moins troublés ou coagulés.

# Œil.

La sclérotique, qui est formée par un tissu fibreux très-dense, se dissont dans l'eau comme le derme, lorsqu'on la fait bouillir pendant longtemps avec ce liquide.

La cornée est constituée par un tissu particulier et se comporte, quant

## SYSTÈME NERVEUX.

à ses propriétés chimiques, comme les cartilages permanents, à l'exception toutefois qu'elle se gonfle dans l'acide acétique.

Le pigment noir (mélanine), situé sur la choroïde, et qui a la forme de petits granules microscopiques enfermés dans un tissu cellulaire particulier, est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides étendus; il est soluble dans la potasse, qu'il colore en jaune foncé et d'où il est précipité par les acides. Il renferme du nitrogène. Les cendres qu'il produit en brûlant, contiennent de l'oxyde ferrique. La mélanine est peut-être de l'hématine altérée. On ne sait pas si le pigment qui existe sous la peau des nègres et celui qui se produit dans certains états morbides sont identiques à la mélanine.

L'humeur vitrée et l'humeur aqueuse, sont constituées par de l'eau tenant tout au plus 2 p. 0/0 de matières solides en dissolution. Dans l'humeur vitrée ces substances sont l'albumine, le chlorure sodique, un corps organique indéterminé et l'urée; l'humeur aqueuse, au contraire, ne contient presque pas d'albumine.

Le cristallin est formé de couches ou de lamelles concentriques analogues à celles d'un oignon, couches qui sont composées de fibres (probablement de petits tubes) très-serrées les unes contre les autres et contenant un liquide très-dense. Ce liquide tient en dissolution une matière protéique sulfurée qui a une grande analogie avec la globuline des corpuscules du sang dont elle diffère cependant par plusieurs de ses propriétés. Lorsqu'on le triture avec de l'eau, le cristallin se dissout en grande partie. Cette solution chauffée, se coagule en une masse non homogène, granuleuse et très-soluble dans l'acide acétique. L'acide carbonique la précipite également. Cette coagulation du cristallin se produit aussi lorsqu'on le met dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans les acides.

# Système nerveux.

Sans vouloir entrer dans de plus grands détails sur la structure du cerveau et des nerfs, nous ferons remarquer, en général, que les hémisphères du cerveau et ceux du cervelet se composent de deux substances particulières; substances qui diffèrent essentiellement l'une de

#### SYSTÈME NERVEUX.

l'autre, tant par leur structure que, sans nul doute, par leur composition chimique; ils sont formés par une couche extérieure, grise, la substance grise recouverte par une masse blanche et fibreuse, la substance médullaire.

La substance grise est très-riche en vaisseaux sanguins et pauvre en fibres médullaires; elle est essentiellement constituée par des globules microscopiques d'une nature toute spéciale.

La substance médullaire est plus pauvre en vaisseaux sanguins et en eau, sa structure est fibreuse; vue au microscope elle paraît formée d'une membrane très-mince, transparente et très-tendre, constituée par de petits tubes contenant une matière transparente, oléagineuse, semifluide, la moelle des nerfs. La substance médullaire renferme plus de graisse que la substance grise. En certains points du cerveau de l'homme, on a, en outre, découvert des corpuscules microscopiques qui se comportent, à l'égard de l'iode, comme la cellulose (p. 333), mais qui sont essentiellement formés de cholestérine.

La moelle épinière, les nerfs qui en partent et ceux qui proviennent du cerveau ont une structure analogue à celle de la substance médullaire.

L'analyse chimique, jusqu'ici très-imparfaite, de la masse encéphalique de l'homme y a décélé comme éléments principaux : de l'eau, une matière protéique analogue à l'albumine et de la graisse. 100 p. de cerveau humain frais desséchées à 100°, laissent un résidu de 21,5 p. ; par la combustion elles donnent 0<sup>gr</sup>,027 de cendres qui renferment surtout du phosphate potassique et de l'acide phosphorique libre. On rencontre surtout la graisse dans la substance médullaire. Si l'on traite d'abord par l'éther la masse cérébrale débarrassée préalablement autant que possible de ses enveloppes membraneuses, de ses vaisseaux et de son eau, et qu'ensuite on la fasse bouillir avec de l'alcool, le résidu est une masse grisâtre qui a l'aspect d'un coagulum et qui est un corps albuminoïde sulfuré.

L'éther et l'alcool ont enlevé à la masse encéphalique plusieurs corps gras dont les plus importants ne sont pas encore parfaitement connus. Ces graisses semblent être combinées en partie à la soude, en partie à un corps nitrogéné; elles sont mélangées à du phosphate glycérique (V. Jaune d'œuf). Elles contiennent en outre de la cholestérine qui

cristallise en lamelles brillantes qu'on trouve souvent dans les préparations du cerveau et des nerfs conservés dans l'esprit de vin (V. *Bile*) ; on y rencontre encore des mélanges en proportions minimes et variables d'acide oléique et margarique.

On trouve les mêmes éléments dans la moelle épinière et dans les nerfs. La première renferme la proportion la plus considérable de graisse.

# Œuf.

L'œuf de poule pondu se compose de la coquille, du blanc de l'œuf et du jaune.

La coquille de l'œuf est couverte de petits pores qui permettent à l'air d'y pénétrer; elle est tapissée dans l'intérieur d'une membrane solide composée de deux lames qui se divisent au gros bout de l'œuf en laissant entre elles un espace rempli d'air atmosphérique. La coquille est composée de :

97 p. 0/0 de carbonate calcique,
1 — de terre d'os,
2 — de substance membraneuse.

Cette dernière reste insoluble lorsqu'on traite la coquille d'œuf par le chloride hydrique.

Le blanc de l'œuf entoure le jaune de trois couches concentriques dont l'extérieure est la plus fluide. Il est contenu dans une membrane cellulaire transparente et très-mince. Il se prend, à 75°, en une masse solide, blanche et élastique. Il renferme 12 à 14 p. 0/0 d'albumine dissoute dans l'eau, une très-petite quantité de graisse et de sucre de raisin et 0,7 p. 0/0 de matière inorganique. Ces dernières sont la soude, les chlorures sodique et potassique et les phosphates terreux.

Le jaune de l'œuf contenu dans une membrane mince, vu au microscope, semble être un liquide épais rempli de très-petits corpuscules et dans lequel nagent des granules jaunes et des gouttelettes de graisse. Ces granules sont des ampoules ou cellules qui renferment une huile jaunâtre.



En analysant tout le jaune de l'œuf on y trouve :

Eau	50
Graisse	30
Matière protéique	18
Substances inorganiqu	es 2
	100

La graisse (huile d'œuf) peut être entraite par l'éther ou par l'expression du jaune coagulé par la chaleur. Elle est colorée en rouge jaunâtre par deux matières colorantes, l'une rouge, l'autre jaune, encore peu connues; elle est composée de margarine et d'oléine et renferme, comme la graisse du corveau, du phosphore ou de l'acide phosphorique à l'état de combinaison peu connue (probablement à l'état de phosphate glycérique). L'huile d'œuf contient, en outre, une petite quantité d'un corps gras cristallisable, analogue à la cholestérine.

La matière protéique est un mélange de caséine avec un peu d'albumine.

Les éléments inorganiques du jaune de l'œuf sont : la soude, les chlorures sodique et potassique, le phosphate potassique, les phosphates calcique et magnésique et de l'oxyde ferrique. Les sels potassiques sont en proportion bien plus considérable que les sels sodiques; il y a beaucoup plus de phosphate terreux que dans le blanc de l'œuf.

Selon toute vraisemblance, les œufs des animaux des diverses classes renferment les mêmes éléments.

# Lait.

Les éléments caractéristiques du lait sont la graisse, la caséine et le sucre de lait. On trouve les deux derniers en dissolution, et la graisse sous forme de globules sphériques en suspension dans le liquide. Le lait contient en outre les mêmes matières extractives et les mêmes sels que les autres liquides animaux, notamment des phosphates alcalins et terreux et un peu d'oxyde ferrique.

Au microscope, le lait a l'aspect d'un liquide limpide dans lequel

#### BEURRE.

nagent une infinité de corpuscules diaphanes, de grosseur inégale mais, pour la plupart, plus petits que les globules sanguins. Ces granules sont entourés d'une enveloppe qui contient la graisse; c'est pour cette raison que l'éther agité avec le lait ne lui enlève presque pas de graisse; le réactif n'entraîne le corps gras, qu'après qu'on a ajouté au lait un peu d'alcali ou de l'acide acétique et qu'on a ainsi dissout l'enveloppe des globules graisseux.

La quantité des éléments solides du lait varie avec les différentes espèces animales et avec les individus. Le lait de femme en contient 11 à 13 p. 0/0; ceux de vache et de chèvre 13 à 14; celui de jument 16; celui de chienne 25. La proportion de chaque élément solide varie également. Il renferme environ 3 à 5 de graisse; 2 à 8 de caséine; 2 à 9 de sucre de lait et de 0,25 à 1,5 de sels.

En général, le lait est faiblement alcalin; il ne se coagule pas lorsqu'on le chauffe; mais bien au contact des acides, par l'acidification spontanée et sous l'influence de la membrane muqueuse de l'estomac de veau (présure). Lorsqu'on évapore le lait, il se produit à sa surface, une couche de caséine coagulée ou modifiée par l'oxygène de l'air.

Le colostrum est plus riche en éléments solides que le lait ordinaire. Outre les petits globules du lait, on y remarque des masses granulées ou verruqueuses qui semblent être de la caséine agrégée et des ampoules pleines de graisse.

## **1. BEURRE.**

La crème qui se sépare du lait par le repos est formée par les corpuscules sphériques qui s'élèvent à sa surface en raison de leur densité bien moindre. Dans le beurre, les enveloppes de ces globules sont détruites et les corps gras qu'ils contenaient se réunissent en une seule masse. La coloration jaune du beurre est accidentelle et dépend essentiellement de la nature des aliments. Dans le beurre rance, on trouve des traces d'acide butyrique volatil libre. Le beurre fond à  $+ 32^{\circ}$ environ.

D'après la nature des produits qu'on obtient en saponifiant le beurre de vache, on voit que ce dernier est un mélange de huit corps gras différents (composés acryliques), qui jusqu'à présent n'ont pas pu être

### CASÉINE.

séparés l'un de l'autre et qu'on n'a pas réussi à préparer directement. Les acides gras qu'on a isolés sont les acides margarique et oléique qui prédominent, l'acide myristique (p. 362), un acide vraisemblablement identique à l'acide arachidique (p. 362), et les quatre acides gras volatils décrits à la page 365 et suivante (1).

On n'a pas cherché à savoir si le lait de tous les animaux contient les mêmes corps gras.

# 2. CASÉINE.

**Etat naturel.** — Surtout dans le lait, où on la rencontre en dissolution ; elle constitue peut-être la membrane qui enveloppe les globules du lait. Dans le jaune de l'œuf.

Préparation. — On ne connaît pas encore de procédé qui permette de préparer de la caséine parfaitement pure. Pour l'obtenir, on additionne d'acide sulfurique étendu le lait préalablement écrémé, on sépare par le filtre et on lave le coagulum blanc de sulfate caséique; on le fait ensuite digérer avec du carbonate plombique, on filtre la dissolution de caséine libre, puis on précipite le plomb par l'acide carbonique ou par le sulfide hydrique. On peut aussi évaporer le lait à siccité, pulvériser le résidu et en extraire toute la graisse par l'éther bouillant, le dissoudre dans l'eau et précipiter la caséine par l'alcool, pour la séparer de toutes les substances auxquelles elle est mélangée. On peut encore préparer la caséine en précipitant le lait écrémé par le chloride hydrique, lavant le précipité de chlorhydrate caséique avec de l'eau acidulée par le chloride hydrique, puis le dissolvant dans l'eau pure à l'aide d'une digestion dans ce liquide, à la température de 40° environ. On précipite alors la caséine de cette dissolution en neutralisant avec précaution cette dernière par un alcali ; on lave enfin la caséine ainsi obtenue.

**Propriétés.** — Les observations relatives aux propriétés de la caséine présentent encore beaucoup de divergence et d'incertitude. On ne sait pas même encore d'une manière positive, si le corps auquel on donne

<sup>(1)</sup> Si l'acide margarique est composé d'acide stéarique et d'acide palmitique, ces deux derniers constituent encore des éléments du beurre.

### SUCRE DE LAIT.

le nom de caséine, n'est pas un mélange de deux substances protéiques présentant beaucoup d'analogies entre elles. La solubilité de la caséine dans l'eau semble liée à la présence des alcalis et des sels et la caséine exempte d'alcali paraît être à peine soluble dans l'eau. Sa dissolution aqueuse ne se coagule pas par l'action de la chaleur; lorsqu'on l'évapore, il se produit seulement à sa surface une pellicule constituée par un corps insoluble, cette pellicule se renouvelle constamment. Desséchée, la caséine est jaunâtre, gommeuse, presque insipide. Elle est précipitée de sa dissolution par les acides et même par les acides acétique et lactique qui y occasionnent des précipités solubles dans un excès d'acide étendu.

La coagulation de la caséine se produit d'une manière tout à fait particulière et de laquelle jusqu'ici on n'a pas donné une explication satisfaisante; cette coagulation a lieu au contact de la membrane muqueuse interne de l'estomac de veau. Le lait écrémé, chauffé jusqu'à 50° ou 60°, avec un petit morceau de présure, se coagule si complétement qu'il n'y a qu'une très-petite quantité de caséine qui reste en dissolution dans le petit lait. Le coagulum ainsi formé, mélangé à de la graisse, constitue le *fromage* lorsqu'il a été desséché; la caséine préalablement séparée du lait et dissoute dans les alcalis ou dans les acides étendus se coagule de la même manière au contact de la présure.

La caséine coagulée présente presque toutes les propriétés de l'albumine coagulée, dont elle diffère à peine, d'ailleurs, par sa composition. Après calcination, elle laisse une quantité notable de phosphates calcique et magnésique. Lorsqu'on la fait bouillir avec les acides étendus ou lorsqu'on la fond avec les hydrates alcalins elle donne naissance à de la tyrosine et à de la leucine. On trouve surtout, cette dernière, avec de l'acide valérianique dans le fromage en putréfaction.

### 3. SUCRE DE LAIT.

## C<sup>12</sup>H<sup>12</sup>O<sup>13</sup>.

Etat naturel. — Seulement dans le lait des animaux. On ne peut pas le produire artificiellement.

Préparation. - Après qu'on a séparé le fromage du lait par la

présure, il reste un liquide jaunâtre, le petit lait. Si l'on évapore ce dernier à consistance sirupeuse et qu'on l'abandonne à un long repos dans un lieu froid, il s'en sépare du sucre de lait qu'on purifie par des cristallisations successives.

**Propriétés.** — Prismes à quatre pans, incolores, transparents, d'une cassure lamelleuse, d'une saveur douce très-faible; ne se dissolvant que difficilement dans l'eau et ne cristallisant que lentement dans une solution saturée à l'ébullition. Peu soluble dans l'alcool. Chauffé, il fond en perdant 2 at. d'eau. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu il se transforme en sucre de raisin; avec l'acide nitrique il donne de l'acide saccharique comme produit principal. Il entre en combinaison avec les bases. Il se comporte avec les alcalis et l'oxyde cuivrique comme le sucre de raisin.

Le sucre de lait, additionné de levure ordinaire, peut fermenter et donne de l'alcool, cependant cette transformation ne se fait qu'au bout d'un temps assez long et sans violent dégagement de gaz, probablement parce qu'il doit être d'abord transformé en sucre de raisin. C'est làdessus que repose la propriété de fermenter, que possède le lait de vache et surtout celui de jument, propriété qui permet d'utiliser ces liquides pour la préparation de l'eau-de-vie. Sous l'influence de la caséine, le sucre de lait se transforme, au contraire, en acide lactique.

ACIDE LACTIQUE.

# ±+ C°±.

C'est à ce corps que le lait doit son acidité. On l'obtient à l'aide du sucre de lait, après avoir rendu le lait aigre au moyen de la caséine qui agit dans ce cas comme un véritable ferment.

On neutralise le lait aigri par le bicarbonate sodique et l'on y dissout du sucre de lait pulvérisé; la dissolution redevient acide, le sucre de lait ajouté se transformant en acide lactique. On peut, par ce procédé, transformer de grandes quantités de sucre de lait en acide lactique. Comme l'acide lactique, en certaine quantité, s'oppose à l'action de la caséine sur le sucre, il faut à mesure qu'il se produit le neutraliser par

#### ACIDE LACTIQUE.

un alcali. Si l'on porte le mélange à l'ébullition, la production d'acide lactique cesse.

Les autres matières protéiques agissent comme la caséine ; les membranes animales elles-mêmes opèrent la fermentation après qu'elles ont été humectées et qu'elles ont subi un commencement de putréfaction. Sous l'influence prolongée de ces ferments l'acide lactique se transforme en acide butyrique (Cf. p. 365).

On obtient de la même manière de l'acide lactique, à l'aide de sucre de cannes ou mieux du sucre de raisin, de dextrine et de fécule. L'orge germée pulvérisée, humectée d'eau et abandonnée pendant plusieurs jours à une température de 25°, devient acide en raison de l'acide lactique qui s'est formé. Le vinaigre de bière, la colle de farine aigrie, le suc de rave et surtout la choucroûte, doivent leur acidité à de l'acide lactique libre.

Cet acide est en outre un élément de la substance musculaire (p. 507), du suc gastrique, selon certains auteurs (p. 498) et il est probablement très-répandu dans le corps de tous les animaux.

**Préparation.** — On le prépare au moyen de lait aigri obtenu comme plus haut, par l'addition de sucre de lait et la neutralisation par un alcali; on fait bouillir le liquide pour coaguler la caséine qu'on sépare ensuite par filtration, on évapore à consistance sirupeuse, on extrait le lactate sodique par l'alcool et l'on précipite l'acide lactique de cette solution par l'acide sulfurique.

Ou bien l'on agite du petit lait acide avec du zinc très-divisé et l'on maintient le tout, mélangé à une température de 30° environ, pendant des semaines entières, en y ajoutant de temps en temps du sucre de lait finement pulvérisé. Lorsqu'une quantité suffisante de sucre de lait s'est transformée en acide lactique, avec dégagement d'hydrogène, et qu'il s'est formé assez de lactate zincique, on fait bouillir la dissolution et on la filtre chaude; le lactate zincique se dépose par le refroidissement sous la forme d'écailles cristallines. Après qu'on l'a purifié par des cristallisations successives, on le dissout dans l'eau bouillante et l'on précipite le zinc par le sulfide hydrique.

On peut encore dissoudre 1500 gr. de sucre de cannes ou de sucre de raisin dans 6 kilog. 500 gr. d'eau, mêler à la dissolution 2 kilog. de lait aigri et écrémé, ajouter avec le tout 60 gr. environ de vieux

#### 524

Digitized by Google

fromage et 750 gr. de craie et abandonner le mélange pendant 10 jours, à peu près, à une température de 30°. Au bout de ce temps, le tout est transformé en une épaisse bouillie de lactate calcique qu'on étend de 5 kilog. d'eau avec laquelle on la porte à l'ébullition et qu'on jette ensuite sur un filtre. La solution évaporée à consistance sirupeuse laisse déposer, après quelques jours, le lactate calcique, sous la forme d'une masse cristalline granulée qu'on exprime pour en chasser le liquide. On peut alors séparer de cette masse l'acide lactique, à l'aide de l'acide sulfurique. Ou bien on prépare par double décomposition à l'aide du lactate calcique et du sulfate ou du chloride cuivriques, du lactate cuivrique cristallisé qu'on décompose ensuite par le sulfide hydrique.

**Propriétés.** — Evaporé de manière à ce qu'il atteigne son maximum de concentration, l'acide lactique est un liquide épais, incolore, incristallisable, inodore, d'une saveur très-acide et d'une densité de 1,215. Il est miscible à l'alcool et à l'eau. Il dissout facilement le phosphate calcique et coagule le lait, lorsqu'on le chauffe avec ce liquide.

On pourrait considérer l'acide lactique comme de l'acide formique copulé à l'aldéhyde. En effet, lorsqu'on le distille avec de l'hyperoxyde manganique et de l'acide sulfurique il donne de l'aldéhyde, et on peut l'obtenir artificiellement à l'aide de l'alanine (p. 452).

Il y a peu de lactates bien cristallisables. Les *lactates alcalins* sont amorphes.

Le lactate zincique,  $Zn\overline{L} + 3$  aq., cristallise en prismes déliés agglomérés sous forme de croûtes; il est très-peu soluble.

Le lactate ferreux,  $\dot{FeL} + 3$  aq., qu'on prépare directement, comme le lactate zincique, avec le petit lait aigri et la limaille de fer, cristallise aussi en prismes déliés, réunis en croûtes presque incolores ; il est peu soluble et sa dissolution s'altère au contact de l'air. A 100°, il perd son eau (18,75 p. 0/0); calciné au contact de l'air, il laisse un résidu de 27,7 p. 0/0 d'oxyde ferrique.

Le lactate cuivrique,  $\dot{C}u\overline{L} + 2$  aq., constitue des prismes bleus, peu solubles (1).

<sup>(1)</sup> Les lactates préparés ayec les liquides provenant de la chair, contiennent

## URINE.

Acide lactique anhydre, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>O<sup>5</sup>. Il se produit lorsqu'on chauffe à 130° l'acide liquide, dont une partie se volatilise alors avec la vapeur d'eau. Ce qui reste est de l'acide anhydre qui se prend, au-dessous de 100° en une masse blanche amorphe, insoluble dans l'eau. Ce n'est que sous l'influence d'une ébullition prolongée qu'il se dissout en repassant à l'état d'acide hydraté.

Lactide, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup>. On l'obtient, en même temps que des produits secondaires, lorsqu'on chauffe l'acide lactique anhydre jusqu'à 200°. Elle cristallise dans l'alcool en tables, blanches rhomboïdales; elle est inodore, douée d'une saveur très-acide; elle fond à + 107° et se sublime à + 250° sans se décomposer. Elle est très-peu soluble dans l'eau, et repasse à l'état d'acide lactique en se dissolvant dans ce liquide.

Lactamide, C<sup>4</sup>H<sup>7</sup>NO<sup>4</sup>. On l'obtient directement en traitant la lactide par l'ammoniaque. Prismes incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle est isomère de l'alanine (p. 452), de l'uréthane (p. 438) et de la sarkosine (p. 508).

## Urine.

L'urine est séparée du sang artériel par les reins. Les reins sont constitués par des canaux microscopiques (canaux urinaires), qui serpentent dans la substance corticale et convergent à leur sortie en faisceaux pyramidaux. L'extrémité de chacun de ses faisceaux se rend dans de petits réservoirs cylindriques, les *capsules surrénales*. Ces dernières vont toutes aboutir à un réservoir commun plus grand, le *bassinet*, qui lui-même se continue par l'*urèthre* ou canal conducteur de l'urine dans la vessie. Les petits canaux de la substance corticale présentent en partie à leur origine la forme de petits renflements en cul-de-sac, tapissés à l'intérieur par des agrégats de vaisseaux capillaires auxquels on donne le nom de glomérules.

d'autres proportions d'eau de cristallisation et présentent une solubilité différente, quoique leur acide ait la même composition chimique que l'acide obtenu avec le lait.

La substance des reins découpée en morceaux et broyée dans un mortier se liquéfie presque complétement. En filtrant ce liquide, on a un résidu relativement très-faible, de matière solide constituée par les membranes des vaisseaux capillaires et par les canaux urinaires. Le liquide qui a filtré est laiteux et mucilagineux. Sous l'influence de la chaleur, il se prend en une masse gélatineuse, principalement formée d'albumine.

L'urine normale de l'homme est acide, propriété qu'elle doit principalement au biphosphate sodique; elle a une saveur salée, désagréable et amère; sa densité moyenne est de 1,017; elle laisse toujours déposer un nuage de mucus vésical; au bout de peu de temps, son acidité augmente par suite d'une sorte de fermentation acide qui produit de l'acide acétique et de l'acide lactique, en même temps qu'il se sépare des cristaux microscopiques d'acide urique et d'oxalate calcique. Plus tard, elle devient neutre et enfin alcaline, lorsqu'elle commence à se putréfier et à répandre une odeur infecte; il s'y forme alors du carbonate ammonique et des cristaux de phosphate ammonico-magnésique.

L'urine normale renferme entre 7 et 8 p. 0/0 de matières solides, le reste est de l'eau. La proportion de l'eau varie extrêmement suivant la quantité de liquide ingéré, l'évaporation cutanée et l'état de santé.

Les éléments caractéristiques de l'urine de l'homme sont l'urée et l'acide urique.

L'urine évaporée jusqu'à consistance de miel peu épais et abandonnée pendant longtemps à elle-même, dans des vases fermés, laisse déposer des cristaux d'urée ou d'un composé d'urée et de chlorure sodique. Si l'on mélange, à l'urine ainsi concentrée, un excès d'acide nitrique, il se sépare du nitrate d'urée sous forme d'un magma composé d'écailles cristallines.

L'urine normale de l'homme renferme entre 2,5 et 3,2 p. 0/0 d'urée. Un homme bien portant produit en 24 heures, 22 à 36 grammes d'urée.

L'urine fraîche additionnée d'un acide laisse déposer peu de temps après, quelquefois immédiatement, de l'acide urique sous forme d'une poudre rougeâtre ou brunâtre. L'urine en contient environ  $\frac{1}{1000}$  de son poids (Voir plus loin Acide urique).

L'urine renferme en outre de la créatine, de la créatinine, des traces

#### URINE.

d'acide hippurique et plusieurs autres matières organiques de nature encore inconnue et que l'on obtient, dans l'analyse de ce liquide, sous forme de masses extractives.

L'urine renferme environ 2 p. 0/0 de sels inorganiques, notamment des chlorures potassique et sodique, des sulfates des mêmes bases, du biphosphate sodique, des phosphates calcique et magnésique; de plus, de petites quantités de silice et de fer. Les sels des métaux terreux peuvent être précipités par l'ammoniaque.

L'urine peut encore renfermer un grand nombre de substances étrangères qui ont été introduites dans le corps à l'état de dissolution et qui sont séparées du sang par les reins. Beaucoup de sels, par exemple, le salpêtre, le cyanoferrite potassique, etc., passent inaltérés de l'estomac dans l'urine; il en est de même des acides organiques, tartrique, oxalique, etc. Les sels alcalins de ses acides, au contraire, sont décomposés pendant la digestion, et on les retrouve transformés en carbonates dans l'urine qu'ils rendent alcaline. On rencontre de plus dans l'urine, certaines substances colorantes organiques, des huiles volatiles, etc., qui communiquent à l'urine une odeur et une saveur particulière. L'acide benzoïque, l'essence d'amandes amères et l'acide cinnamique se transforment en acide hippurique.

La composition de l'urine varie considérablement dans les différentes maladies. Quelquefois elle est neutre et même alcaline et, alors, elle est toujours troublée par du phosphate calcique et par des cristaux microscopiques de phosphate ammonico-magnésique et d'oxalate calcique. Ou bien, d'autres fois, elle est très-concentrée et laisse déposer par le refroidissement un sédiment gris ou rougeâtre d'urates. Dans les fièvres, ce sédiment est couleur de brique ou rose, et se compose principalement d'urate sodique, coloré par une très-petite quantité d'une matière colorante rouge encore peu connue. Dans les maladies, on y rencontre, en général, des substances qu'on n'y trouve pas dans l'état normal. Dans la plupart des hydropisies et dans certaines maladies, l'urine renferme de l'albumine; la chaleur et l'acide nitrique y occasionnent alors un trouble.

Dans la jaunisse, on y trouve les éléments de la bile. Dans le *diabète* sucré, l'urine sécrétée en quantité extraordinaire, renferme du sucre de raisin et souvent en proportion considérable. Cette urine se décompose

### 528

Digitized by Google

par la fermentation et l'on peut ensuite en extraire l'alcool par distillation (1). La lésion du nerf vague, à son origine, donne immédiatement lieu à la production du sucre dans l'urine.

Dans certains états morbides du corps, les éléments peu solubles de l'urine se déposent déjà dans les canaux urinaires et y produisent des concrétions (graviers et calculs urinaires), qui ont souvent une grosseur et une dureté remarquables et dont la composition est très-variable. La plupart de ces calculs sont composés d'acide urique et d'urate ammonique, d'autres sont des mélanges de phosphate calcique et de phosphate ammonico-magnésique; d'autres se composent d'oxalate calcique; quelques-uns enfin sont formés par des couches alternatives de ces différentes substances. Les calculs constitués par la cystine ou la xanthine sont les plus rares.

La composition de l'urine des animaux varie beaucoup. Dans l'urine des animaux supérieurs l'urée est presque toujours l'élément dominant; chez les animaux inférieurs, au contraire, c'est l'acide urique. L'urine du lion et celle du tigre sont si riches en urée, que souvent sans évaporation préalable, on obtient un dépôt de nitrate urique cristallisé en lamelles, par la simple addition d'acide nitrique.

L'urine des oiseaux et celle des amphibies est une masse blanche, de consistance de bouillie, et terreuse lorsqu'elle a été desséchée; elle est presque exclusivement composée de biurate ammonique. L'urine des mammifères herbivores, celle des bœufs et des chevaux, par exemple, est généralement alcaline, renferme de l'urée, peu d'acide urique; en revanche, elle contient beaucoup d'acide hippurique, du bicarbonate et du lactate potassiques et de l'acide carbonique libre, mais pas de phosphates alcalins; elle laisse déposer un sédiment de carbonates calcique et magnésique.

L'urine des veaux qui têtent encore renferme de l'allantoïne et pas

(1) La méthode indiquée à la page 346 peut décéler dans l'urine les plus petites quantités de sucre; après avoir mélangé l'urine à la lessive de potasse, on la filtre et l'on y ajoute, goutte à goutte et en agitant, une dissolution étendue de sulfate cuivrique. On chauffe alors le liquide bleu ainsi obtenu à 40 à 50 degrés.

530

### URÉE.

d'acide hippurique. L'urine des insectes contient de l'acide urique et de la guanine.

### 1. URÉE.

# C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>N<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Formation. — On la produit, à l'aide de son isomère le cyanate ammonique,  $NH^4O + C^2NO$ , qui dissous et chauffé ou abandonné à l'évaporation se transforme en urée (Cf. 1<sup>re</sup> partie, page 164); par double décomposition, au moyen du cyanogène et de l'eau, en décomposant de différentes manières l'acide urique ou ses produits de trans formation; par la décomposition de l'allantoïne, de la créatine et de l'acide allophanique (p. 438), etc.

**Préparation de l'urée avec l'urine.** — On évapore l'urine à consistance légèrement sirupeuse, on la refroidit fortement et on la mélange avec deux fois son volume environ, d'acide nitrique incolore et de concentration moyenne. Le nitrate urique se prend alors, par la cristallisation, en une espèce de bouillie.

On jette le tout sur un filtre, on laisse le liquide s'écouler de luimême, on lave la masse à une ou deux reprises avec de l'eau froide et on la comprime ensuite fortement entre du papier buvard. On obtient le nitrate urique assez blanc, en dissolvant la masse dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique très-étendu et bouillant et en faisant cristalliser. Pour isoler l'urée, on dissout le nitrate dans une petite quantité d'eau et on le décompose par le carbonate barytique. On évapore avec précaution le mélange de nitrate barytique et d'urée dissoute ainsi obtenu, on dessèche la masse et l'on extrait l'urée par l'alcool. On distille la solution alcoolique et l'urée cristallise par le refroidissement de la dissolution concentrée.

Le meilleur moyen pour préparer l'urée consiste à employer le cyanate ammonique. On obtient ce sel en mélangeant des dissolutions de cyanate potassique (1) et de sulfate ammonique. On évapore à siccité le

<sup>(1)</sup> On prépare le cyanate potassique en fondant ensemble 8 parties de cyano-

liquide en ne dépassant pas la tempétature de 100° et l'on sépare par l'alcool l'urée du sulfate potassique avec lequel elle est mélangée.

**Propriétés.** — Prismes à quatre pans, incolores, inodores, d'une saveur fraîche; elle fond à + 120° sans se décomposer, et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'eau, en produisant un refroidissement considérable. Elle est précipitée de sa dissolution par les acides nitrique et oxalique en écailles cristallines brillantes; ces précipités sont du nitrate et de l'oxalate uriques. Elle entre également en combinaison avec d'autres acides et se combine aussi avec les oxydes métalliques et les sels. Elle forme des composés bien cristallisés avec le nitrate argentique et le chlorure sodique. On obtient, sous forme de précipités blancs, des combinaisons d'urée avec le nitrate mercurique basique, en mélangeant une dissolution d'urée avec du nitrate mercurique. Si l'on a rendu la solution alcaline avec de la potasse, le précipité blanc qu'on obtient est un mélange d'oxyde mercurique et d'urée qui a pour formule,  $4HgO + C^2H^4N^2O^2$ . Lorsqu'on emploie du chlorure mercurique et une solution alcaline d'urée, on a un précipité jaune qui a pour composition 3HgO+  $C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}$ .

Chauffée au delà de son point de fusion, l'urée se décompose en ammoniaque et en acide cyanurique (voir  $4^{xo}$  partie, p. 165), à une certaine température, il se forme en même temps de *l'ammélide*, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>N<sup>4</sup>O<sup>4</sup>, et du *biuret*, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>N<sup>5</sup>O<sup>4</sup>; l'ammélide est un corps blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis; dans ces solutions portées à l'ébullition, l'ammélide se transforme en acide cyanurique; le *biuret*, C<sup>4</sup>H<sup>5</sup>N<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, est un corps cristallisable, plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'ammélide et qui réduit les sels cuivriques en présence de la potasse.

L'ébullition avec l'eau n'altère pas l'urée; mais chauffée jusqu'à 200° avec de l'eau, l'urée s'empare de 2 éq. d'eau et se transforme intégralement en acide carbonique et en ammoniaque. Dans l'urine qui entre en putréfaction, l'urée subit la même transformation; le même

ferrite potassique anhydre, 3 p. de carbonate potassique sec, 18 p. de minium desséché, et traitant par l'eau froide la masse refroidie.

#### ACIDE URIQUE.

phénomène se produit aussi, lorsqu'on chauffe l'urine avec de l'acide sulfurique concentré ou avec de l'hydrate potassique.

### 2. ACIDE URIQUE.

# $H^{2} + C^{10}H^{2}N^{4}O^{4}$ .

Etat naturel. — Dans l'urine, dans les calculs et dans les sédiments urinaires; de plus, à l'état d'urate sodique, dans les concrétions articulaires des goutteux.

Extraction. — On dissout dans la potasse caustique, étendue et bouillante, des calculs d'acide urique ou mieux des excréments de serpents (urate ammonique mélangé à différentes substances étrangères), on filtre la solution et on la verse bouillante dans un excès d'acide sulfurique étendu et chaud. On lave et l'on dessèche l'acide urique précipité; s'il n'est pas blanc, on le redissout et on le précipite de nouveau. Ou bien, on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acide urique dans la potasse, on obtient ainsi un précipité blanc de biurate potassique; on peut également mélanger cette même solution avec une autre de sel ammoniac, ce qui occasionne la précipitation d'urate ammonique; on lave les sels précipités, puis on les décompose par l'acide nitrique étendu.

**Propriétés.** — Poudre blanche, légère, consistant en écailles cristallines déliées. Inodore, insipide, soluble dans une quantité d'eau extrêmement faible; insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré; l'eau la précipite de cette dissolution. Très-soluble dans l'acide nitrique, mais en se décomposant; cette solution évaporée laisse pour résidu une masse que le carbonate ammonique colore en rouge pourpre. Distillé, l'acide urique donne, entre autres produits, beaucoup de cyanide hydrique, un sublimé consistant en urée, acide cyanurique, et charbon nitrogéné.

L'acide urique est un acide très-faible. Les urates alcalins neutres sont blancs, d'une structure grenue et cristalline; peu solubles dans l'eau, mais très-solubles dans un excès de potasse. L'acide carbonique en précipite un urate acide qui a d'abord l'aspect d'une gelée transparente,

۰.



mais qui ne tarde pas à se précipiter à l'état pulvérulent. L'urate ammonique acide se sépare sous la même forme, lorsqu'on mélange l'urate potassique avec une solution de chlorhydrate ammonique; il se précipite également bientôt sous forme de poudre blanche.

On peut obtenir avec l'acide urique une longue série de dérivés. Les transformations les plus remarquables de cet acide sont les suivantes :

1. Acide uroxanique,  $H^2 + C^{\circ}H^*N^4O^{\circ}$ . On l'obtient en chauffant pendant longtemps une solution d'urate potassique avec une lessive de potasse. Par l'évaporation spontanée, l'uroxanate potassique cristallise ensuite en grandes tables très-solubles. On précipite l'acide à l'état cristallin en traitant la dissolution de son sel par le chloride hydrique. L'acide uroxanique est soluble dans l'eau chaude, mais avec dégagement d'acide carbonique. Il est très-soluble dans l'ammoniaque.

2. Alloxane, C\*H<sup>4</sup>N<sup>2</sup>O<sup>10</sup>. On l'obtient en faisant agir l'acide nitrique froid et concentré sur l'acide urique; il se produit en même temps de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. L'alloxane se sépare instantanément, lorsqu'on met l'acide urique dans de l'acide nitrique; c'est une poudre blanche cristalline qu'on peut purifier en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau, après l'avoir débarrassée complétement d'acide. Suivant la température que possède la dissolution pendant que s'effectue la cristallisation, on l'obtient anhydre ou hydratée.

L'alloxane hydratée constitue de très-grands cristaux brillants, transparents, et qui possèdent la forme du spath pesant; ils s'effleurissent au contact de l'air en perdant 6 at. d'eau. L'alloxane anhydre se présente sous forme de cristaux plus petits et plus durs que les précédents; elle ne s'effleurit pas; elle possède la forme de l'Augite. L'alloxane est trèssoluble dans l'eau; sa dissolution communique à la peau une odeur repoussante et une coloration rouge pourpre; elle a une saveur salée, acidule et désagréable et une réaction acide; elle est décomposée par la chaleur. Chauffée avec de l'hyperoxyde plombique, elle donne de l'urée et du carbonate plombique. Sa solution concentrée se décompose peu à peu en acides parabannique et oxalurique.

3. Acide alloxanique,  $H^2 + C^8 H^2 N^2 O^8$ . Il se forme par l'union de l'alloxane avec les alcalis. Si l'on verse goutte à goutte de l'eau de baryte dans une solution d'alloxane à 60°, jusqu'à ce que le précipité blanc qui se forme chaque fois cesse de se dissoudre, l'alloxanate bary-

tique se sépare par le refroidissement sous forme de petits cristaux très-peu solubles. L'acide alloxanique constitue une masse cristalline, rayonnée, très-soluble et très-acide ; il dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène; le sulfide hydrique ne lui fait subir aucune altération. On ne peut pas faire repasser à l'état d'alloxane l'acide alloxanique, bien qu'à l'état d'hydrate il ait la même composition centésimale que ce corps. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution concentrée, il se transforme en acide carbonique et en acide *leukoturique*,  $\dot{H} + C^{s}H^{2}N^{2}O^{5}$ , poudre cristalline, blanche, soluble seulement dans l'eau bouillante, et en *difluane*, C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>N<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, substance neutre, amorphe et déliquescente.

4. Acide mésoxalique,  $\dot{H}^2 + C^eO^s$ . Si l'on porte à l'ébullition la solution d'alloxanate barytique, l'acide se décompose en urée, qui se dissout, et en acide mésoxalique qui se sépare avec la base sous forme de sel blanc insoluble. La même décomposition a lieu lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'alloxane dans une solution bouillante d'acétate plombique; le mésoxalate se sépare alors sous forme d'une poudre blanche pesante.

L'acide mésoxalique est cristallisable, très-acide, très-soluble. Préalablement saturé par un alcali, il donne avec le nitrate argentique un précipité jaunâtre qui, lorsqu'on chauffe doucement la solution, est réduit à l'état métallique en même temps qu'il y a un abondant dégagement d'acide carbonique.

5. Acide mykomélinique, C<sup>\*</sup>H<sup>5</sup>N<sup>4</sup>O<sup>5</sup>. Une solution d'alloxane dans l'ammoniaque caustique ne tarde pas à se transformer en une gelée jaune qui est le sel ammoniacal de œt acide. Il se sépare sous la forme d'une masse gélatineuse jaune, lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition la solution d'alloxane dans l'ammoniaque et qu'on la précipite par l'acide sulfurique étendu. Après dessiccation, l'acide mykomélinique se présente sous forme d'une masse terreuse, jaune et insipide.

6. Acide parabannique,  $\dot{H}^2 + C^*N^2O^*$ . On l'obtient en évaporant à consistance sirupeuse une solution d'acide urique ou d'alloxane dans l'acide nitrique de concentration moyenne. Il se produit quelquefois à la place de l'alloxane, lorsqu'on cherche à préparer ce dernier corps. Cet acide cristallise en prismes incolores, larges, très-minces, inaltérables à l'air, d'une saveur très-acide. Il est très-soluble. Il donne,



# DÉRIVÉS DE L'ACIDE URIQUE.

avec le nitrate argentique, un précipité blanc qui a pour formule,  $Ag^2 + C^* N^2 O^4$ .

7. Acide oxalurique,  $\dot{H} + C^{\circ}H^{3}N^{2}O^{7}$ . Les parabannates solubles ne paraissent exister que momentanément. Les bases énergiques déterminent aussitôt une assimilation des éléments de l'eau, assimilation après laquelle l'acide parabannique est transformé en acide oxalurique.

Si l'on dissout l'acide parabannique dans l'ammoniaque caustique et que l'on chauffe, la solution se prend en une masse blanche composée d'aiguilles cristallines déliées et d'un éclat soyeux. Cette masse est de l'oxalurate ammonique, très-peu soluble dans l'eau.

Si l'on mélange cette solution d'oxalurate dans l'eau chaude avec un acide, l'acide oxalurique s'en sépare sous forme de poudre blanche cristalline. Cet acide est très-peu soluble, mais il possède une saveur et une réaction très-acides. L'oxalurate argentique,  $Ag + C^{6}H^{3}N^{2}O^{7}$ , qu'on obtient par double décomposition à l'aide du sel ammonique, se sépare en flocons blancs épais; il est soluble dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement en aiguilles déliées et soyeuses.

Si l'on maintient pendant quelque temps en ébullition, une solution d'acide oxalurique, celui-ci se transforme en oxalate urique et en acide oxalique. Aussi l'acide cristallisé contient-il les éléments de 2 at. d'acide oxalique et de 1 at. d'urée.

8. Alloxanthine, C<sup>8</sup>H<sup>5</sup>N<sup>2</sup>O<sup>10</sup>. On la prépare en faisant agir l'acide nitrique très-étendu sur l'acide urique, ou bien par l'action des corps réducteurs sur l'alloxane; le moyen le plus sûr pour l'obtenir consiste à faire passer du sulfide hydriqué dans une solution d'alloxane, l'alloxanthine se précipite alors avec le soufre mis en liberté. On la sépare de ce dernier, en la dissolvant dans l'eau bouillante.

L'alloxanthine cristallise en petits prismes durs et incolores; elle devient rose ou pourpre dans l'air chargé d'ammoniaque. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide. Sa dissolution donne avec l'eau de baryte, un beau précipité bleu violet qui devient blanc lorsqu'on le chauffe; avec le nitrate argentique un précipité gris noirâtre d'argent métallique. L'acide nitrique la transforme en alloxane, et l'ébullition avec le chloride hydrique en un acide cristallisé très-peu soluble (acide allurique).

Si l'on fait passer un courant de sulfide hydrique dans une solution

Digitized by Google

# 536 DÉRIVÉS DE L'ACIDE URIQUE.

d'alloxanthine bouillante, il se forme avec précipitation du soufre, un nouveau corps qui a vraisemblablement pour composition  $C^{8}H^{6}N^{2}O^{16}$ , et que la simple évaporation suffit à transformer en d'autres produits. Mais si l'on sature la solution avec du carbonate ammonique, il se précipite un composé blanc, pulvérulent, qui chauffé, devient rouge-sang et dont la solution réduit les sels argentiques et précipite en blanc l'eau de baryte. Ce corps a pour formule,  $C^{8}H^{7}N^{3}O^{8}$ .

L'alloxanthine dissoute à froid dans l'ammoniaque se transforme au contact de l'air, avec absorption d'oxygène et formation d'eau, en oxalurate ammonique.

9. Acide thionurique,  $H^2 + C^{*}H^{*}N^{*}O^{*}S^{2}$ . Si l'on additionne d'acide sulfureux une solution froide d'alloxane, puis qu'on la sature par l'ammoniaque et qu'on la fasse bouillir, il s'en sépare par le refroidissement un sel très-peu soluble, le thionurate ammonique, cristallisé en écailles minces et nacrées. L'acide isolé est une masse blanche, cristalline, acide et très-soluble. Le sel ammonique réduit les dissolutions argentiques.

10. Uramile, C<sup>a</sup>H<sup>3</sup>N<sup>3</sup>O<sup>6</sup>. Une dissolution d'acide thionurique portée à l'ébullition, se décompose en acide sulfurique et en uramile, qui se sépare sous forme de lamelles très-minces et soyeuses et qui épaissit tout le liquide. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à faire bouillir une solution de thionurate ammonique avec du chloride hydrique; l'uramile se produit encore, en même temps que de l'alloxane et du chloride hydrique libre, lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'alloxanthine avec du sel ammoniac.

Après qu'il a été desséché, l'uramile est blanc, d'un éclat satiné; il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide sulfurique et la potasse; il est précipité de sa dissolution dans l'acide, par l'eau, et dans l'alcali, par les acides. L'acide nitrique concentré le transforme en alloxane, en même temps qu'il se produit de l'oxyde nitrique et du nitrate ammonique.

11. Acide uramilique, C' ${}^{*}H'{}^{0}N^{5}O'{}^{5}$ ?. On l'obtient en chauffant pendant longtemps l'uramile dans l'acide sulfurique étendu. Il cristallise en prismes incolores et brillants, devenant roses lorsqu'on les dessèche et peu solubles dans l'eau froide.

12. Murexide, C<sup>12</sup>H<sup>6</sup>N<sup>5</sup>O<sup>8</sup>. Ce beau corps, dont la nature n'est pas

encore suffisamment connue, s'obtient de plusieurs manières au moyen des corps précédents. Les procédés de préparation les mieux connus sont les suivants :

a En chauffant l'uramile avec de l'oxyde mercurique et de l'eau, ce qui donne une solution rouge pourpre foncé dans laquelle le murexide cristallise par le refroidissement.

b En dissolvant l'uramile dans l'ammoniaque chaude et laissant la solution exposée au contact de l'air, ou bien l'additionnant d'alloxane.

c A l'aide de l'alloxanthine, en versant dans sa solution bouillante et saturée par de l'ammoniaque en excès, moitié de son volume d'une dissolution saturée à froid d'alloxane.

d On dissout de l'acide urique dans de l'acide nitrique concentré, on évapore la solution jusqu'à ce qu'elle commence à se colorer en rouge, on la sature par l'ammoniaque pendant qu'elle est encore chaude, et on l'étend de  $\frac{1}{2}$  volume d'eau chaude. Dans tous les cas, les liqueurs se colorent en rouge pourpre foncé aussitôt que le murexide se forme.

Le murexide cristallise en petits prismes à quatre pans, d'une couleur admirable, d'un éclat métallique vert tout à fait analogue à celui des élytres du scarabée doré. Vus par transparence, ils sont rouges; ils donnent une poudre rouge. Le murexide est peu soluble dans l'eau froide, cependant il lui communique une magnifique couleur pourpre foncée.

13. Murexane. C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>N<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Le murexide se dissout dans la potasse caustique en lui communiquant une magnifique coloration bleue qui, lorsqu'on chauffe la liqueur, disparaît en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. Les acides précipitent alors, de la solution incolore, le murexane sous forme de lamelles jaunâtres ou blanches, dorées et d'un éclat nacré. Le chloride hydrique précipite également du murexane de la solution aqueuse de murexide saturée à chaud ; dans ce cas, il se produit en même temps de l'ammoniaque, de l'alloxane, de l'alloxanthine et de l'urée.

Le murexane est une poudre très-analogue à l'uramile, légère, spongieuse, soyeuse et devenant rouge dans l'air chargé d'ammoniaque; il est insoluble dans les acides étendus, et soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'eau le précipite de cette dernière dissolution, sans

### XANTHINE.

qu'il ait subi d'altération. Il est très-soluble dans l'ammoniaque sans la colorer ; au contact de l'air, la dissolution absorbe de l'oxygène, se colore en rouge pourpre et donne des cristaux verts de murexide. Un excès d'ammoniaque rend de nouveau la liqueur incolore et il s'y produit de l'oxalurate ammonique.

## 3. ALLANTOÏNE.

# 

Etat naturel. — Dans l'urine des veaux qui sont encore à la mamelle, dans le liquide allantoïque de la vache (c'est-à-dire, l'urine du fœtus), d'où l'on peut le retirer cristallisé par concentration et évaporation.

Formation et préparation. — L'acide urique, chauffé avec de l'eau, et additionné progressivement d'hyperoxyde plombique se transforme en allantoïne, en urée et en acides oxalique et carbonique. Pour 3 éq. d'acique urique, il faut 6 éq. d'oxygène fournis par l'hyperoxyde et les éléments de 12 éq. d'eau. La dissolution chaude, séparée par filtration de l'oxalate et de l'urate plombiques, laisse déposer, par refroidissement, de l'allantoïne cristallisée. L'urée reste dans la dernière eau-mère où elle se prend en cristaux.

**Propriétés.** — Prismes rhomboïdaux, incolores, peu solubles dans l'eau froide. Chauffée avec les alcalis, l'allantoïne se transforme en acide oxalique et en ammoniaque. Chauffée avec de l'acide sulfurique, elle se décompose en ammoniaque, en acide et en oxyde carboniques. Traitée par l'hyperoxyde plombique ou par l'acide nitrique, l'allantoïne est transformée en urée et en un nouvel acide encore peu connu, l'acide allanturique. Par la fermentation avec de la levare, elle subit une décomposition analogue et produit en même temps de l'urée.

### 4. XANTHINE.

## C''H'N'O':

Etat naturel. — Jusqu'à présent, on ne le connaît que dans quelques calculs humains peu communs, qu'elle constitue à elle seule.



#### GUANINE.

**Propriétés.** — A l'état de calcul, elle possède une couleur de chair foncée. Purifiée, c'est une masse jaune pâle, amorphe, insoluble dans l'eau. Elle est soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse caustiques ; elle est précipitée de ces dissolutions même par l'acide carbonique, mais le sel ammoniac qui précipite l'acide urique, ne la sépare pas. Elle est soluble dans l'acide nitrique sans dégagement de gaz. Cette solution évaporée, laisse un résidu non pas rouge, mais jaune-citron.

#### 5. CYSTINE.

## C'H'NO'S2.

**Etat naturel.** — On ne la connaît que dans des calculs urinaires humains très-rares, qui en sont uniquement formés.

**Propriétés.** — A l'état naturel, elle est d'un jaune sale, transparente et cristalline. Pure, elle est incolore; elle cristallise en lamelles transparentes. Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et les alcalis. Sa dissolution dans la potasse saturée à chaud par l'acide acétique, laisse déposer, par le refroidissement, des lamelles cristallines. Chauffée, elle se décompose en répandant une odeur tout à fait caractéristique. C'est une base faible. Elle contient 25,5 p. 0/0 de soufre.

#### 6. GUANINE.

## C10H5N5O3.

**Etat naturel.** — Dans le guano, excréments altérés d'oiseaux de mer, dans les excréments des araignées et peut-être dans ceux d'autres animaux inférieurs.

**Propriétés.** — Poudre jaunâtre, cristalline, insoluble dans l'eau, très-soluble dans le chloride hydrique et dans la soude. Base faible; les sels qu'elle forme avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique et le chloride hydrique cristallisent, mais ils sont facilement décomposés par l'eau. La guanine se combine également aux oxydes et aux sels.

#### 7. ACIDE HIPPURIQUE.

#### **H** + C<sup>18</sup>H<sup>8</sup>NO<sup>5</sup>.

Etat naturel. — En petite quantité dans l'urine normale de l'homme; plus abondante dans l'urine de certains malades, surtout dans celle des diabétiques. En plus grande proportion dans l'urine normale des herbivores et en quantité appréciable dans le sang de ces animaux. L'acide benzoïque, l'acide cinnamique et l'essence d'amandes amères, introduits dans l'économie, passent dans l'urine de tous les animaux, à l'état d'acide hippurique.

Préparation. - On mélange de l'urine fraîche de cheval ou de vache avec environ 3 p. 0/0 de son poids de chloride hydrique brut fumant, et on abandonne le tout, pendant plusieurs jours, à une température aussi basse que possible, presque tout l'acide hippurique se sépare alors sous forme de cristaux confus et bruns. On peut aussi réduire par évaporation l'urine au quart de son volume, la laisser refroidir et y ajouter, jusqu'à réaction acide, du chloride hydrique; l'acide hippurique se sépare alors sous la forme d'un magma cristallin. Le rendement de l'urine est très-variable, suivant que les animaux ont vécu dans l'étable ou en liberté. On lave l'acide brut avec de l'eau froide, on l'exprime, on le fait macérer dans une grande quantité d'eau chlorée, dans laquelle on le dissout enfin en le faisant bouillir. Par le refroidissement, il se sépare en cristaux incolores. On peut aussi dissoudre l'acide brut à la température de l'ébullition dans une lessive de soude faible, ajouter peu à peu à la dissolution de l'hypochlorite sodique jusqu'à décoloration, puis, lorsque le liquide ne bout plus, du chloride hydrique jusqu'à réaction acide. On le purifie complétement par des cristallisations répétées dans l'eau.

**Propriétés.** — Grands prismes rhomboïdaux, incolores, d'un saveur faible, solubles dans 400 p. d'eau froide, beaucoup plus solubles à chaud et dans l'alcool. Fusibles sans décomposition. Chauffé au delà de son point de fusion, il se décompose et donne, comme produits principaux, de l'acide benzoïque et du benzonitrile (p. 310). Si l'on fait bouillir sa dissolution avec les acides, il se décompose en acide benzoïque

#### EXCRÉMENTS.

et en glycine (p. 513). Chauffé avec de l'hyperoxyde manganique et de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en acide benzoïque, en acide carbonique et en ammoniaque. Sa dissolution chauffée avec de l'hyperoxyde plombique, donne de l'eau, de l'acide carbonique et de la benzamide (p. 310).

La plupart des hippurates, même les hippurates argentique et plombique, sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Hippurate éthylique (éther hippurique),  $C^{4}H^{5}O.C^{1*}H^{8}NO^{5}.$  On l'obtient en saturant par le chloride hydrique gazeux une solution alcoolique bouillante d'acide hippurique. Lorsqu'on y ajoute ensuite de l'eau, l'éther se dépose sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Cet éther donne de longs prismes inodores, d'un éclat soyeux, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à  $44^{\circ}$ ; volatils, mais en se décomposant.

Acide benzoglycinique,  $\dot{H} + C^{18}H^7O^7$ . Il se produit avec dégagement de nitrogène, lorsqu'on fait agir l'acide nitreux sur l'acide hippurique. Le moyen le plus facile pour l'obtenir consiste à faire passer, pendant longtemps, de l'oxyde nitrique dans une solution d'acide hippurique dans l'acide nitrique ; l'acide benzoglycinique se sépare alors en prismes incolores. Il est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et l'éther. D'après sa manière de se comporter, on pourrait considérer l'acide hippurique comme un amide de l'acide benzoglycinique.

Acide glycinique,  $\dot{H} + C^4 H^3 O^5$ . Si l'on chauffe l'acide benzoglycinique avec les acides étendus, il se transforme en acide benzoïque et en acide glycinique. Ce dernier est un liquide sirupeux, très-acide, miscible à l'eau et à l'alcool. Les sels barytique et zincique sont cristallisables. On obtient cet acide par l'action de l'acide nitreux sur la glycine. L'acide glycinique est l'homologue de l'acide lactique et de l'acide leucinique (p. 490).

#### Excréments.

Les excréments normaux de l'homme contiennent environ 25 p. 0/0 de matières solides; le reste est de l'eau. Les 25 p. 0/0 de substances solides renferment en moyenne 6,5 de sels inorganiques. Ils varient

#### EXCRÉMENTS.

avec la nourriture de l'animal qui les produit. La cendre des excréments humains ne contient que 25 à 30 p. 0/0 de sels solubles dont 34 p. 0/0 d'acide phosphorique combiné aux alcalis, à la chaux et à la magnésie. Les excréments des herbivores renferment tous de l'acide phosphorique provenant de leur nourriture, tandis qu'il manque complétement dans leur urine. Les excréments humains dont les éléments organiques ne tardent pas à entrer en putréfaction, contiennent du mucus, des aliments non digérés, des principes de la bile transformés, de la graisse et des matières extractives indéterminées. Les excréments des bœufs renferment une grande quantité de cellulose non altérée et colorée en vert par le chlorophylle.

FIN.



														P	ages.
Avertissement du traducteur.	•		•		•	•	•	•				•	•	•	5
Préface du docteur SACC	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	9
Préfaces de l'auteur	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	11
Abréviations et explications.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	15

# CHIMIE INORGANIQUE.

INTODUCTION	•						•		•								17
Etats d'agrégation																	
Atomes	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•		,	•	19
Combinaison chimique.		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•						19
Affinité	•	•	•	•	•		•	•	•	•		•	•	•	•	•	20
Cristallisation	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•		•	21
Théorie des équivalents	cł	nim	niq	ue	з.		•			•				•			22
Tableau des équivalents d	es	co	rp	s si	imj	ple	s.		•	•							24
Isomorphisme			_														
Isomérie	•						•										34
Formules chimiques						•								•			34

#### MÉTALLOIDES.

					Pa	ages.
<b>1.</b> Oxygène						33
Nomenclature chimique				•	•	34
2. Hydrogène	• •	• •	•	•	•	36
Eau			•	•	•	37
Eau oxygénée						39
Ozone			•		•	39
3. Nitrogène			•			40
Atmosphère	••	• •	•	•	•	40
Combustion et respiration						43
4. Soufre		• •	•	•	•	45
5. Sélénium				•	•	47
6. Tellure	• •		•			47
7. Phosphore						48
Phosphures hydriques						49
8. Arsenic.						50
Arséniure hydrique						50
9. Antimoine						51
10. Chlore						52
Eau chlorée						53
Chloride hydrique (acide chlorhydrique)						53
Chlorure nitreux						54
Chlorures de soufre			•			54
Chlorures de phosphore						54
Chloride arsénieux.						54
Chloride antimonique.				-		55
11. Brome						55
12. Iode						56
13. Fluor						57
<b>14</b> . Carbone						58
Diamant						58
Graphite						58
Charbon organique.						59
						<b>6</b> 0

1

Pag	es.
	61
Gaz oléfiant (gaz de l'éclairage)	6ļ
Combinaisons du carbone avec le nitrogène	63
Cyanogène	63
Chloride cyanique	65
Bromide cyanique	66
Iodide cyanique	66
Combinaisons du carbone avec le chlore	66
Sesquichloride carboneux	66
Chloride carboneux	66
	66
15. Bore	67
Chloride boreux	68
	68
	69
	69
-	<b>6</b> 9
	69
	70
	70
• · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	70
-	70
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	- •
Combinaisons des metalloïdes avec l'oxygène, l'hydrogène	
ET LE SOUFRE.	
•	71
•	72
•	72
-	73
· •	73
- · ·	74
	74
2. Acide sulfureux	76
3. Acide hyposulfurique	77
35 .	

Pa	ges.
4. Acide hyposulfureux	78
5. 6. 7. Acides trithionique, tétrathionique, pentathionique.	78
II. Acides du sélénium et du tellure	79
Acide sélénique	79
Acide sélénieux	79
Acide tellurique	79
Acide tellureux	79
III. Acides et oxydes du nitrogène	79
1. Acide nitrique	80
Acide nitrique anhydre	80
Acide nitrique hydraté	80
2. Acide nitreux	82
3. Oxyde nitrique	82
<b>4.</b> Oxyde nitreux	84
IV. Acides du phosphore	84
• 1. Acide phosphorique	85
Acide métaphosphorique	86
Acide pyrophosphorique	86
Oxychloride phosphorique	87
2. Acide phosphoreux.	87
3. Acide hypophosphoreux	88
V. Acides de l'arsenic.	88
1. Acide arsénique	88
2. Acide arsénieux	89
VI. Acides de l'antimoine	90
1. Acide antimonique	90
2. Acide antimonieux	91
/ / 2 2 2 2	92
	92
2. Acide chlorique.	93
	94
	<b>9</b> 5`
	96
	96
	96

1

# 547

													P	ages.
IX. Acides et oxyde du carbone	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	9 <b>6</b>
1. Acide carbonique	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	97
2. Oxyde carbonique	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		99
3. Acide oxalique	•	•	•	•	•	•	•,	•	•	•	•	•	•	<b>9</b> 9
X. Acide borique														
XI. Acides du silicium	•	•	•	:	•	•	•	•	• •	•	•		•	101
Acide silicique	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	<b>101</b>
Oxyde siliceux	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	103
Oxacides à radical composé	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•			103
1. Acide cyanique	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•			104
2. Acide cyanurique	•	•	•	•	•	•	•	•		•		•		105
3. Acide fulminique	•	•	•	•	•	•	•	•		•••	•			106
4. Acide fulminurique	•	•	•		•		•	•		•	•			107
II. Sulfides	•			•	•	•	•	•						107
1. Sulfide hydrique					•		•	. •	•					108
2. Sulfide carbonique		•						•						109
3. Sulfides du phosphore														
Hyposulfide phosphoreux														
Hyposulfide phosphorique	•		•		•		•				.`	•		111
Sulfide phosphoreux														
Sulfide phosphorique														
4. Sulfides de l'arsenic														
1. Sulfide arsénique														
. 2. Sulfide arsénieux		•				•		• •						111
3. Hyposulfide arsénieux														
5. Sulfides de l'antimoine														
1. Sulfide antimonique														
2. Sulfide antimonieux														
III. Hydracides														
1. Chloride hydrique														
Chloride hydrique liquide														
2. Bromide hydrique														
3. Iodide hydrique														
4. Fluoride hydrique														
Fluorhydrate silicique														117
				-					-	-	-	-	-	

,

																				P	ages.
	Fluorhydrate bori	que	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	117
5.	Cyanide hydrique		•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•,		•	119
6.	Sulfocyanide hyd	lriqu	e	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	120

#### MÉTAUX.

Généralités sur les métaux	. 1 <b>21</b>
Oxydes métalliques	. 122
Sulfures métalliques	. 124
Phosphures métalliques	. 125
Chlorures métalliques	. 125
Carbures	. 127
Alliages	. 127
Sels	127
1. Oxysels	128
2. Sulfosels	131
Etat naturel et extraction des métaux	. 132
Classification des métaux	. 133

I<sup>er</sup> groupe des métaux qui décomposent l'eau.

1. Potassium	•	• •		. 136
Hydrate potassique	•			. 137
Sulfures potassiques	•	• •		. 139
Monosulfure potassique	•			. 139
Foie de soufre				. 140
Pentasulfure potassique				. 140
Séléniure potassique	•			. 140
Tellurure potassique				. 140
Phosphure potassique	•			. 140
Arséniure potassique				. 140
Antimoniure potassique				. 140
Sels de potassium.		•		. 141
Chlorure <sup>•</sup> potassique		•	•	. 141
Bromure potassique				. 141



I	Pages.
Iodure potassique	141
Fluorure potassique	142
Fluosilicate potassique	142
Cyanure potassique	142
Sulfocyanure potassique	143
Sulfate potassique neutre	143
Bisulfate potassique	143
Sulfite potassique	143
Bisulfide anhydre	143
Hyposulfate potassique	143
Hyposulfite potassique	143
Trithionate potassique	144
Séléniate potassique	144
Phosphate potassique	144
Arséniate potassique	144
Antimoniate potassique	144
Nitrate potassique	144
Poudre à tirer	145
Chlorate potassique	145
Hyperchlorate potassique	146
Iodate potassique	146
Carbonate potassique neutre	146
Bicarbonate potassique	146
Oxalate potassique neutre	146
Bioxalate potassique	146
Silicate potassique	146
Cyanate potassique	147
Sulfhydrate potassique	147
Alliages du potassium	148
2. Sodium	148
Soude	149
Sels de sodium	150
Caractères des sels de sodium	150
Chlorure sodique	150
Bromure, iodure et fluorure sodiques	150

.

		ł	'ages.
	Sulfate sodique		150
	Hyposulfate sodique		151
	Hyposulfite sodique		151
	Nitrate sodique		151
	Chlorate sodique		152
	Hyperchlorate sodique		152
	Hypochlorite sodique	•	15 <b>2</b>
	Phosphate sodique		<b>152</b>
	Métaphosphate sodique		153
	Pyrophosphate sodique		153
	Arséniate sodique		
	Antimoniate sodique		153
	Carbonate sodique neutre		153
	Bicarbonate sodique		
	Sesquicarbonate sodique		154
	Biborate sodique		154
	Borate sodique neutre		
	Silicate sodique		
	Verre soluble		
	Verre		
	Composition des différentes sortes de verre		
	Sulfarséniate sodique		156
	Sulfantimoniate sodique		
3	. Lithium		
	Litbine		
	Carbonate lithique		
	Phosphate lithique		
ł	. Ammonium		
	Ammoniaque gazeuse		
	Ammoniaque liquide		
	Sulfure ammonique		
	Amide		
	Sels d'ammonium		
	Caractère des sels d'ammonium		
	Chlorure ammonique	•	161
	-		

		Pages.
Cyanure ammonique		
Sulfate ammonique		
Nitrate ammonique	•	. 162
Nitrite ammonique	•	. 162
Phosphate ammonique	•	. 162
Phosphate sodico-ammonique	•	. 163
Arséniates ammoniques	•	. 163
Carbonate ammonique	•	. 163
Oxalate ammonique neutre	•	. 163
Bioxalate ammonique	•	. 163
Oxamide	•	. 163
Cyanate ammonique	•	. 164
Urée	•	. 164
Sulfhydrate ammonique	•	. 165
Sulfocyanure ammonique	•	. 165
Mélam	•	. 165
Mellon	•	. 165
Mélamine	•	. 166
Amméline	•	. 166
Ammélide	•	. 166
5. Baryum	•	. 167
Baryte	•	. 167
Hydrate barytique	•	. 167
Hyperoxyde barytique	•	. 168
Phosphure barytique	•	. 168
Sels de baryum	•	. 168
Caractères des sels de baryum	•	. 168
Chlorure barytique	•	. 168
Fluosilicate barytique	•	. 169
Sulfate barytique	•	. 169
Sulfite barytique		
Hyposulfate barytique	•	. 169
Hyposulfite barytique	• ·	. 169
Séléniate barytique	•	. 169
Phosphate barytique	•	. 169

•

•

				Pages.
Hypophosphite barytique			•	170
Nitrate barytique		•	•	170
Chlorate barytique		•		170
Carbonate barytique	••	•	•	170
Witherite		•		170
6. Strontium		•	•	170
Strontiane		•		170
Hydrate strontique				
Caractères des sels de strontium				171
Chlorure strontique		•	•	171
Fluosilicate strontique		•		171
Sulfate strontique		•	•	171
Nitrate strontique			•	171
Carbonate strontique		•	•	171
7. Calcium		•		171
Chaux		•	•	172
Hydrate calcique	• •		•	. 172
Sulfure calcique		•		173
Phosphure calcique			•	173
Sels de calcium		•	•	174
Caractères des sels de calcium	•	•	•	. 174
Chlorure calcique	•		•	. 174
Fluorure calcique		•	• •	. 174
Sulfate calcique		•	•	174
Sulfite calcique				
Hyposulfate calcique		•	•	. 175
Hyposulfite calcique	, <b>.</b>	•	•	. 175
Séléniate calcique		•	•	. 175
Nitrate calcique	•	•		. 175
Phosphate calcique	•		•	. 175
Hypophosphite calcique		•	•	. 176
Arsénite calcique	•		•	. 176
Chlorate calcique	•	•	• •	. 176
Hypochlorite calcique	•	•	• •	. 176
Carbonate calcique				•

ł	ages.
Aragonite	176
Oxalate calcique	177
Silicate calcique.	177
Silicate potassico-calcique	477
Borosilicate calcique.	
8. Magnésium	177
Magnésie	478
Sels de magnésium	
Caractères des sels de magnésium	178
Chlorure magnésique.	
Sulfate magnésique	
Sulfate potassico-magnésique.	
Nitrate magnésique.	
Phosphate magnésique	
Phosphate ammonico-magnésique	
Arséniate magnésique.	
Arséniate ammonico-magnésique.	
Carbonate magnésique.	. 180
Carbonate potassico-magnésique.	
Carbonate calcico-magnésique	180
Oxalate magnésique	180
Borate magnésique.	180
Silicate magnésique	
Talc	181
Ecume de mer	181
Chrysolithe.	
Serpentine	
Augite	181
Hornblend	181
9. Aluminium	181
Alumine	
Spinelle	
Gahnite	
Pléonaste	
Sels d'aluminium	

					ages.
Caractères des sels d'aluminium		<u>د</u>			
Chlorure aluminique					
Fluorure aluminique	•	•		•	<b>183</b>
Iodure aluminique	•	•		•	183
Sulfate aluminique	•	•		•	183
Sulfate aluminico-potassique		•	• •		183
Phosphate aluminique	•	•		•	184
Silicate aluminique	•	•			184
Silicate aluminique hydraté	•	•		•	185
Silicate potassico-aluminique ou feldspath	•	•		•	185
Mica	•	•		•	185
Silicate sodico-aluminique ou albite	•	•	• •	•	185
Silicate lithico-aluminique	•	•			185
Grenats	•				185
"Zéolithes hydratés	•			•	185
Harmotome				•	185
Analcime					185
Mésotype			•		
Topaze					
Kryolithe					
10. Beryllium ou glucyum					
Glucine					
Sels de béryllium					
Silicate béryllico-aluminique.					
Aluminate béryllique.					
11, 12, 13. Yttrium, Erbium, Terbium					
Yttria.					
14, 15. Zirconium, Norium					
Zircone.					
16. Thorium.					
Thorine.					
	•	•	•.•	•	101

554

. `



555

•

. 4

II<sup>e</sup> groupe des métaux qui décomposent l'eau.

Page	s.
1. Fer	38
Fer pur	38
Fer brut, fonte	
Fer en barres	
Acier	<del>)</del> 0
Oxydes de fer	
Oxyde ferreux	<b>)2</b>
Oxyde ferrique	
Oxyde ferroso-ferrique	
Acide ferrique	
Sulfures de fer	
Pyrite sulfureuse	
Phosphure de fer	
Arséniure de fer	
Mispickel	
Antimoniure de fer	
Sels de fer	
Caractères des sels de fer	
Chlorure ferreux	
Chlorure ferrique.	
Iodure ferreux	
Iodure ferrique	
Cyanures de fer	
Bleu de Prusse	
Cyanoferrite potassique	
Cyanoferrate potassique	
Cyanhydrate ferreux	7
Ferrocyanogène, ferricyanogène	
Nitroprussiate sodique	
Sulfate ferreux	
Sulfate ferrique	
Aluns de fer	
Nitrate ferrique	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

				P	ages.
Nitrate ferreux	•	•	•	•	199
Phosphate ferreux	•		•	•	200
Vivianite	•		•		200
Phosphate ferrique	•				200
Arséniate ferreux					200
Arséniate ferrique		•	•		200
Skorodite.					
Pharmacosidérite.				•	200
Silicate ferreux.	•				200
Liévrite					
Carbonate ferreux.					
Carbonate ferrique		•		•	200
Oxalate ferreux					
2. Nickel					
Oxyde nickéleux					
Oxyde nickélique					
Chlorure nickéleux					
Cyanure nickéleux	•			•	202
Sulfure nickéleux					
Pyrite capillaire					
Arséniure nickéleux					
Antimoniure nickéleux	•	•	•		202
Argentan					
3. Cobalt					
Oxydes	•	•	•		203
Caractères des sels de cobalt					
Oxyde cobalteux					
Oxyde cobaltique					
Smalt					
Bleu de cobalt					
Chlorure cobalteux.					
Encre de symphatie					
Cyanure cobalteux.					
Arséniure cobalteux					
Cobalt arsenical					

		ages.
4. Manganèse	•	205
Oxydes de manganèse		206
Oxyde manganeux	•	206
Caractères des sels de manganèse		207
Sulfate manganeux		
Carbonate manganeux		207
Oxyde manganique		
Braunite.		
Manganite		207
Oxyde manganoso-manganique		
Hausmannite		
Hyperoxyde manganique		
Acide manganique.		
Acide hypermanganique		
Sulfure manganeux.		
Manganèse sulfuré.		
Haüerite		
Chlorure manganeux		
5, 6, 7. Cérium, Lanthane, Didyme		209
8. Zinc		
Calamine :		
Sulfure zincique.		
Sels de zinc		
Caractères des sels de zinc.		
Chlorure zincique.		
Cyanure zincique.		
Sulfate zincique.		
Hyposulite zincique.		
Carbonate zincique.		
Zinc silicaté.		
9. Cadmium.		
	•	ل ایک

557

-

.

																				P	ages.
Oxyde cadmique		•	•	•	•	;	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	213
Sulfure cadmique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	213
Chlorure cadmique.	•		₽.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	213
Iodure cadmique		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	<b>2</b> 13
Cyanure cadmique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	213

#### IIIº GROUPE DES MÉTAUX.

1	. Plomb	214
	Galène	214
	Oxyde de plomb	214
	Sous-oxyde plombique	215
	Oxyde plombique	215
	Sesquioxyde plombique	215
	Minium	215
	Hyperoxyde plombique	215
	Sulfure plombique	216
	Séléniure plombique	216
	Antimoniure plombique	216
	Sels de plomb	216
	Caractères des sels de plomb	216
	Chlorure plombique	217
	Oxychlorure plombique	217
	Jaune de Cassel	217
	Bromure plombique	217
	Iodure plombique	217
	Fluorure plombique	217
	Cyanure plombique	217
	Cyanoferrite plombique	217
	Sulfate plombique	217
	Plomb sulfaté	217
	Hyposulfate plombique	217
	Séléniate plombique	217
	Nitrate plombique	217
	Hyponitrate plombique	218

.



•

			ages.
	Phosphate plombique	•	218
	Silicate plombique	•	218
•	Carbonate plombique	•	218
	Blanc de plomb	•	218
	Oxalate plombique	•	219
	Sulfantimonite plombique	•	219
	Zinkènite	•	219
2.	Bismuth		
	Oxyde bismuthique	•	219
	Sesquioxyde bismuthique		219
	Caractères des sels de bismuth	•	219
	Magistère de bismuth	•	220
	Acide bismuthique	•	220
	Sulfure bismuthique	•	220
	Tellurure bismuthique	•	220
	Tétradymite	•	220
	Chlorure bismuthique	•	220
8.	Cuivre		
	Oxydes de cuivre	•	221
	Hypoxyde cuivreux		
	Oxyde cuivrique		
	Acide cuivrique	•	222
	Sulfure cuivreux	•	222
	Chalkosine	•	222
	Pyrite cuivreuse	•	222
	Nitrure cuivreux	•	223
	Phosphure cuivrique	•	223
	Arséniure cuivrique	•	2 <b>2</b> 3
	Antimoniure cuivrique	•	<b>2</b> 23
	Sels de cuivre	•	<b>22</b> 3
	Caractères des sels de cuivre	•	223
	Chlorure cuivreux	•	223
	Chlorure cuivrique	•	<b>2</b> 24
	Iodure cuivreux	•	224
	Cyanures de cuivre	•	224

;

. 1

		Pages.
Sulfate cuivrique		
Sulfate cuprico-ammonique		<b>2</b> 25
Sulfite cuivroso-cuivrique		
Nitrate cuivrique		<b>22</b> 5
Phosphate cuivrique		
Arséniate cuivrique		<b>22</b> 5
Arsénite de cuivre	• •	225
Vert de Schweinfurt	• •	225
Silicate cuivrique		2 <b>2</b> 5
Carbonate cuivrique	• •	225
Vert minéral.		225
Malachite		225
Bleu de montagne		<b>2</b> 25
Oxalate cuivrique		<b>22</b> 6
Bournonite		<b>2</b> 26
Cuivre gris		226
Alliages de cuivre		226
<b>4.</b> Mercure		227
Hypoxyde mercureux	•	227
Oxyde mercurique	• •	. 227
Sous-sulfure	• (	. 228
Sulfure mercurique	•	. 228
Æthiops minéral	• •	228
Cinabre	• •	228
Nitrure mercurique	• •	228
Sels de mercure		. 228
Caractères des sels de mercure.		
Chlorure mercureux		229
Chlorure mercurique	• •	229
Chlorure mercurique basique		230
Chlorosulfure mercurique basique		
Chloramide mercurique		
Précipité blanc		230
Bromure mercureux		230
Bromure mercurique		

			Pages.
Iodure mercureux	•	•	. 230
Iodure mercurique			
Cyanure mercurique			
Sulfate mercurique	•'	•	. 231
Nitrate mercureux			
Mercure soluble de Hahnemann	•	•	. 231
Nitrate mercurique	•	•	. 231
Oxalate mercureux			
Fulminate mercurique	•	•	<b>232</b>
Amalgames	•	•	. 232
5. Argent			
Oxyde argentique	•	•	. 234
Sulfure argentique	•	•	. 234
Sels d'argent	•	•	. 234
Caractères des sels d'argent	•	•	. 234
Chlorure argentique			
Bromure argentique			
			00 X
Iodure argentique			
Iodure argentique.         Iodure argentique           Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent.			
	•	•	<b>. 2</b> 35
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent	•	•	• 235 • 236
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent Fluorure argentique	•	•	• 235 • 236 • 236
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argentFluorure argentiqueCyanure argentique	•	•	• 235 • 236 • 236 • 236
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent.Fluorure argentique.Cyanure argentique.Sulfate argentique.	•	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique         Cyanure argentique         Sulfate argentique         Sulfate argentique	• • • •	• • • •	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique         Cyanure argentique         Sulfate argentique         Sulfate argentique         Hyposulfite argentique	• • • • •	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent.Fluorure argentique.Cyanure argentique.Sulfate argentique.Sulfate argentique.Hyposulfite argentique.Nitrate argentique	•	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.	•	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique	• • • • • •	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique         Arsénite argentique.	•	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique.         Arséniate argentique.         Carbonate argentique.	• • • • • • •	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique.         Carbonate argentique.         Oxalate argentique.	• • • • • • •	•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique.         Carbonate argentique.         Oxalate argentique.         Cyanate argentique.		•	<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique.         Carbonate argentique.         Oxalate argentique.         Fulminate argentique.	• • • • • • • • •		<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>238</li> </ul>
Action de l'iodide et du bromide hydriques sur l'argent         Fluorure argentique.         Cyanure argentique.         Sulfate argentique.         Sulfate argentique.         Hyposulfite argentique         Nitrate argentique.         Phosphate argentique.         Arséniate argentique.         Carbonate argentique.         Oxalate argentique.         Cyanate argentique.         Sulfarsénite argentique.	• • • • • • • • • •		<ul> <li>235</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>236</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>237</li> <li>238</li> <li>238</li> <li>238</li> </ul>

																							Page	
	Amalgame d	'are	<b>gen</b>	t.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•	•	. 23	8
1	Monnaies ; tit	res	et	tol	ér	an	ce		•		•	•	•	•		•	•		•				23	18
]	Dosage de l'a	rgei	nt j	par	· -C(	ж	pe	ļla	ati	ao	• •		•	•	•	•	•	•	•				23	9
	id.		1	par	le	8	liq	ĺu	eu	<b>rs</b>	tit	rée	28	•	•	•	•		•				23	9
6.	Platine		•	•	•	,	•	•	•	•				•	•	•			•				23	9
(	Chlorure plati	nig	ue	• •			•	•	•	•			,	•	-	•	•	•	•	•			24	1
(	Chlorure plati	neı	1%.	•	•				•				•	•	•	•	•	•	•	۰.			24	2
1	Platinamine.		•	•	•		•	•						•	•	•		•	•	•			- 24	2
]	Platiniake .		•				•							i									24	2
	Cyanure plati																							
(	Cyanoplatinite	po	tase	siq	ure.			•	•				,		•	•				•	•	,	24	2
. (	Cyanhydrate p	lati	piq	ue	•			•		,	•	•	1	•	•	•	•	•			•		24	3
(	Cyanoplatinite	baı	ryti	qu	e.		,	•	•						•	•							24	3
	Lyanoplatinite																							
	Lyanoplatinite																							
	lliages de pla																							
	Palladium																							
0	)xydes du pall	adi	un	ı.	•			•	•	•		•		, ,					•	•		•	244	í
	hlorure palla																							
C	hlorure palla	dico	)-p	ota	<b>58</b> i	qu	le	•	•			•					•	۰					244	Ļ
8	Iridium	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			,	•	•	•	•	•	•	243	5
	hlorure iridig																							
0	xydes de l'Iri	diu	m.	•	٠	•		,	•	•	•	•	•					•	•	•	•	•	24	5
9: 1	Ruthénium	•	•	•	•	•			•		•	•						•	•	•			24	5
10.	Rhodium	•	•		•	•		,	•	•	•		•				•	•		•	•	,	24(	6
11.	Osmium	•	•	•	•	•			•	•	•	•	•					•	•	•	•		94(	3
A	cide osmique	•	•	•	•	•			•	•	•	•							•	•		•	246	5
12.	0r	•	•	•		•	•		•	•			•			, ,		•	•	•	•		247	I
In	quartation .	•		•	•	•	•		•	•	•		•						÷	•	•	•	247	I
0	xyde aureux.	•	•	•	•	•			•	•		•	•	•				•	•	•	•	•	248	\$
0	xyde aurique	•	•	•	•	•			•	•	•	•					,	•	•	•	•		248	\$
8	ulfure auriqu	e.		•		•		ł	6		•		•						•	•			248	\$
	r graphique.																							
	r fulminant .																							
	hlorure auriq																				•		248	

3**62** 

#### Pages. Cyanure aurique. . . . . . . . . . . 249 • . . . 249 . Cyanures doubles . . . . . . . . . . 249 . Alliages d'or . . . . . . . . . . . . . . 249. Monnaies, bijouterie; titres et tolérance. . . 949 . . . . . . .

#### IV<sup>\*</sup> GROUPE DES MÉTAUX.

4	. Etain	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•			•		251
	Cassitérite	•	•	•	•	•		•	•	•	•							•			251
	Oxyde stanneux	•	•										•	•	•						254
	Sesquioxyde star	nni	qu	e.				•			•							•			251
	Acide stannique																				
	Sulfure stanneu																				
	Sulfide stanniqu																				
	Or mussif																				
	Sels d'étain .	•	•	•		•	•							•							253
	Caractères des s	els	ď	ěta	in						•										253
	Chloride stannig																				
	Chlorure stanne	ux									•					-	-	Ī	•	•	952
	Alliages d'étain																				
2	. Titane		•											-	-		•	Ī	•	•	GR I
	Acide titanique				-			-			•	ļ		•	•	•	•	•	•	•	204 022
	Rutile																				
	Brookite.						Ī		·	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	200
	Anatase						•	Ī			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	200
	Chlorure titaniq	ne		•			•	•	•	•.	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	200
	Sphène																				
	Fer titané				•	•	ľ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	200
	Nitrure titanique			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	200
	Cyanonitrure tit																				
	Sulfide titanique																				
з	. Tantale. 4. Na																				
5	. Urane	.00	•uI		•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	200
0	Oxyde uraneux																				
	vajuo mancua	•	•	•	•	•	٠	•	٠			•									967

	-	]	Pages.
	Oxyde uranique	•	257
	Uranite	•	<b>2</b> 58
	Chalkolithe	•	<b>2</b> 58
	Oxyde uranoso-uranique	•	<b>258</b>
	Chlorure uraneux		
	Oxychloruranate potassique		<b>2</b> 58
6	3. Tungstène		<b>258</b>
	Acide tungstique		
	Chlorure de tungstène		<b>259</b>
	Schéelite.		
	Wolfram	•	<b>26</b> 0
7	. Molybdène	•	<b>2</b> 60
	Oxydes du molybdène		<b>260</b>
	Sulfure molybdeux		
	Sulfide molybdique		
	Chlorure molybdeux	•	261
	Chlorure molybdique		
8	. Vanadium		
	. Chrome		
	Oxyde chromeux		
	Oxyde chromique		
	Oxyde chromico-ferreux.		
	Sels chromiques.		
	Sulfate chromico-potassique		
	Oxalate chromico-potassique		
	Acide chromique		
	Chromates		
	Chromate potassique neutre		
	Bichromate potassique		
	Chromate ammonique		
	Chromate barytique		
	Chromate plombique		
	Jaune de chrome.		
	Chromate plombique basique		
	Chromate mercurique		265

		Pages.
Chromate mercureux	basique	. 265
Chromate argentique		. 265
Nitrure chromique.		. 265
Sulfure chromique.		. 265
Chlorure chromeux.		. 265
Chlorure chromique		. 265
Chloride chromique.		. 266
Bichromate chloroch	omique	. 266
Bichromate chloropot	assique	. 266
Fluoride chromique		. 266
Caractères chimiques	des Oxydes	. 267
id.	des Sulfures	. 267
id.	des Séléniures	. 268
id.	des Tellurures	. 268
id.	des Phosphures	. 268
id.	des Arséniures	. 268
id.	des Antimoniures	. 268
id.	des Carbures	. 269
id.	des Chlorures	. 269
id.	des Bromures	. 269
id.	des Iodures	. 269
id.	des Fluorures	. 270
id.	des Cyanures	. 270
id.	des Sulfates	. 270
id.	des Hyposulfates	. 271
id.	des Sulfites	. 271
id.	des Hyposulfites	. 271
id.	des Séléniates et Sélénites	. 271
id.	des Tellurates et Tellurites	. 272
id.	des Nitrates	. 272
id.	des Nitrites	
id.	des Phosphates	. 272
id.	des Phosphites et Hypophosphites	. 273
id.	des Arséniates	. <b>27</b> 3
id.	des Arsénites	. 273

•

													1	Pages.
Caractères chimiques	des	Antimonia	tes	•	•	•	•	•	•		•	•	•	274
id.	des	Antimonit	es.	•	•	•	•	•	•		•	•		274
id.	des	Perchlora	tes.	•	•	•	•	•	•	•				<b>27</b> 5
id.	des	Chlorates		•		•	•	•		•	•	•		<b>27</b> 5
id.	des	Hypochlor	rites				•	•	•					275
id.	des	Bromates	et I	oda	ate	8.						•		275
id.	des	Carbonate	s.		•			•	•	•				276
id.	des	Oxalates.	•	•			•			•				<b>2</b> 76
id.	des	Borates	•	•	•			•		•	•	•	é	276
id.	des	Silicates .	•	•	•									276
id.		Tungstate												
id.		Molybdate												
id.		Chromates												
id.		Vanadates												
id.		Stannates												
id.		Titanates												
id.		Tantalates												
id.		Permanga												
id.		Sulfosels												
								-	-					

# CHIMIE ORGANIQUE.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES	 •	. 28ł
Eléments des corps organiques	 •	282
Décompositions et transformations.	 •	282
Radicaux organiques.	 • •	284
Corps copulés	 • •	284
Corps homologues.	 •	285
Calcul des formules		
Matières végétales	 	291
I. Acides		
Acide oxalique	 	291
Caractères des oxalates	 	292

566

Digitized by Google

...

.

.

Pages.
Oxalate potassique
Bioxalate potassique
Oxalate sodique
Bioxalate sodique
Oxalate barytique
Oxalate strontique
Oxalate calcique
Oxalate magnésique
Oxalate chromico-potassique
Oxalate manganeux
Oxalate ferreux
Oxalate ferrico-potassique
Oxalate zincique
Oxalate nickéleux. :
Oxalate cobalteux
Oxalate plombique
Oxalate cuivrique
Oxalate mercureux
Oxalate mercurique
Oxalate argentique
Oxalate ammonique
Bioxalate ammonique
Oxamide
Acide oxamique
Acide mellitique
Paramide
Acide euchroïque
Euchrone
Acide tartrique
Acide pyrotartrique
Tartrate potassique neutre
Bitartrate potassique
Tartrate sodique neutre
Bitartrate sodique
Tartrate sodico-potassique

																		ŀ	'ages.
Tartrate calcique	•	•	•	•	•			•		•		•			•	•	•	•	<b>29</b> 8
Tartrate ferreux			•			•	•	•		•	•	•		•		•	•		<b>2</b> 98
Tartrate ferrique		•						•								•			<b>2</b> 99
Tartrate plombique			•	•		•								•	•	•	•	•	<b>29</b> 9
Tartrate cuivrique			•		•	•				•	•		•		•	•		•	<b>2</b> 99
Tartrate mercureux			•								•				•		.•	•	<b>29</b> 9
Tartrate mercurique .								•											299
Tartrate argentique					•		•	•		•		•		•					<b>2</b> 99
Tartrate antimonico-po																			
Tartrate ammonique .				•		•		•		•								•	300
Tartrate ammonico-pot	<b>a</b> 88	piq	ue									•	•	•		•			300
Acide racémique																			
Acide pyroracémique .	•	•	•	•	•	•	•	•		•				•	•				300
Acide citrique	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•		•	•		•	301
Caractères des citrates.	•	•	•	•	•	•	•			•	•	•	•		•	•			302
Citrate sodique	•			•	•	·	•		•	•	•	•	•	•		•	•	•	<b>302</b>
Citrate argentique		•	•	•	•	•	•	•	•	•		•		•	•	•	•	•	302
Acide aconitique	•		•	•	•	•	•	•		•	•		•	•		•	•	•	303
Acide itaconique		•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	303
Acide citraconique	•		•	•	•	•	•		•	•			•			•	•		303
Acide métaconique	•	•	•	•	•		•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	<b>3</b> 03
Acide malique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•		304
Malate ammonique	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	305
Malate calcique	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	305
Bimalate calcique	•	•		•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•			305
Malate plombique	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•		•	305
Acide fumarique	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	305
Acide mafurique	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	306
Acide maléique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		306
Fumaramide	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•		•	306
Acide quinique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			306
Quinone		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	307
Hydroquinone incolore	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•		•	•	307
Hydroquinone verte																			307
Chlorhydroquinone		•		•			•	•	•	•			•	•	•				307

	Pages.
Sulfhydroquinone	. 307
Acide succinique	. 308
Succinamide	. 308
Succinimide	. 308
Acide benzoïque	
Acide benzoïque anhydre	. 309
Benzamide	. 309
Acide sulfobenzoïque	. 310
Acide nitrobenzoïque	. 310
Acide benzamique	. 310
Oxyde benzoïlique	. 310
Benzonitrite	. 310
Sulfobenzamide	. 311
Benzine	. 311
Acide salycileux	. 311
Acide chloro-salycileux	. 312
Salycylhydramide	. 312
Acide salycilique	. 312
Acide chloro-salycilique	. 313
Acide bromo-salycilique	. 313
Salycilamide	. 313
Acide phénylique	. 313
Acide cinnamique	. 314
Acide méconique	. 314
Acide coménique	. 315
Acide pyrocoménique	. 315
Acide coménamique	. 315
II. Bases	. 316
Généralités sur les alcaloïdes	. 316
Alcaloïdes de l'opium.	. 317
1. Morphine	. 318
<b>2.</b> Codéine	. 319
3. Thébaïne	. 319
4. Narcéine	. 319
5. Porphyroxine	. 319

	Pages.
6. Opianine	. 319
7. Papavérine	. 319
8. Narcotine	. 319
Cotarnine	
Acide opianique	. 320
Acide hémipinique	. 320
Opiamone	. 320
Acide opianosulfureux	. 320
Acide sulfopianique	. 320
Alcaloïdes du quinquina	. 321
1. Quinine	. 321
Sulfate quinique basique	. 322
Sulfate quinique neutre	. 322
<b>2.</b> Quinidine	. 322
3. Cinchonine	. 322
4. Cinchonidine	. 322
Quinoléine.	. 323
Strychnine et brucine	. 323
1. Strychnine	. 324
2. Brucine	. 324
Vératrine et jervine	
1. Vératrine	. 324
2. Jervine	. 325
Colchicine.	325
Emétine	. <b>32</b> 5
Atropine	325
Hyoscyamine.	3 <b>2</b> 6
Aconitine	326
Solanine	
Coniine	327
Nicotine.	
Caféine	328
Acide amalique	
Théobromine	329
Berbérine	330

· P	ages.
Berbine	330
Pipérine	330
Picoline	330
Alcaloïdes divers	331
Furfurine	331
Furfurol	331
Furfuramide	331
Furfurine	33⊉
III. Corps neutres	333
I. Cellulose	333
Pyroxyline	335
Collodion	336
Matières ulmiques	336
II. Fécule.	
Empois	
Amylate plombique	
Réaction de l'iode.	
Inuline	
Lichénine	
III. Gomme	
Acide mucique	
Acide pyromucique.	
1V. Mucus végétal.	
V. Sucre.	
<b>1.</b> Sucre de cannes	
Acide propionique.	
-	344
•	344
Acide glucinique.	
Sucre de fruits,	
VI. Mannite	
Mannite nitrique.	
	041

1

Degee

																I	ages.
	Sorbite																
, VII.	Pectine	•		•	•	•			•	•			•	•	•	•	348
	Matières protéiques.																
	Corps gras																
	Principes immédiats d																
	Leur composition																
	Saponification	•		•	•	•	•	•								•	353
1.	Glycérine	•	•	•		•	•		•		•		•	•	•		354
	Acroléine	•	•	•	•		•	•	•	•	•		•	•		•	354
	Acide acroléique	•	•	•	•		•		•	•	•	•	•	•	•	•	355
2.	Acide stéarique	•	•	•	•	•	•	•	•	.•		•	•	•	•	•	355
	Stéarate potassique.		•	•	•	•	•	•	•		•	`•	•	•	•	•	356
	Stéarate sodique																
	Acide subérique	•	•	•	•	•			•	•	•	•	•		•	•	356
3.	Acide margarique	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•.	•	357
	Margaramide	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•	•	•	357
4.	Acide oléique	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•		•	•	358
	Acide élaïdique	•	•	•	•			•	•		•		•	•	•	•	359
	Acide oléique gras																
	Acide sébacique																
5.	Acide élaïque																
6.	Acide brassicoléique.			•		•	•		•		•			•	•	•	<b>361</b>
•	Acide erdéique			•	•		•	•		•	•	•	•	•		•	36ł
7.	Acide ricinoléique	•		•		•	•	•	•		•				•		364
	Ricinolamide	•	•	•	•	•	•		•	•	•		•	•	•	•	361
8.	Acide palmitique	•	•	•	•			•	•	•			•	•	•	•	362
	Acide palmitonique.		•	•	•			•		•	•	•	•		•	•	362
9.	Cétine		•	•	•	•	•	•		•	•			•	•	•	362
	Ethal	•	•	•					•	•	•	•	•		•	•	363
	Cire																
	1. Acide cérotique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	364
	2. Myricine		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	364
	Mélissine		•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	364
	Acide mélissique.		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	364
	Cire de Chine	•	•	•	•	•		•	•	•			•	•	•	•	364

i

----

1

いうちょう きまま たちのいいいい

.

		Pa	iges.
	Cérotine	•	364
	Alcool cérotylique	•	364
11.	Acides volatils du beurre	•	365
	1. Acide butyrique	•	365
	Butyrone	•	366
	Acide chlorobutyrique	•	366
	Acide bichloro-butyrique	•	367
	Butyramide		
	2. Aride caproïque		
	3. Acide caprylique		
	4. Acide caprinique		367
12.	Acide œnanthique		
Х.	Huiles volatiles ou essentielles		368
	Stéaroptène		369
	Elaoptène		369
1.	Huiles volatiles non oxygénées	•	369
	Camphènes		
	Essence de térébenthine		370
	Terpine		
	Terpinol		
2.	Huiles volatiles oxygénées		
	Essence de canelle.		
	Essence de cumin romain		
	Cymène		
	Acide toluïque		
	Cuminol		
	Acide cuminique		
	Cumène		
	Nitrocumène		
	Cumidine		
	Essence de camomille romaine		
	Essence de ruë		
	Acide caprinique.		
	Essence de girofie.		374
	Acide eugénique.		

# 5**73**

			ages.
	Caryophylline		
	Eugénine	•	375
	Essences diverses	•	375
2.	Stéaroptènes	•	376
	Camphre	•	376
	4. Camphre du Japon	•	376
	2. Camphre de Bornéo	•	376
	Acide campholique	•	377
	Acide camphorique		377
	Acide camphoramique	•	377
	Camphorimide	•	377
	Stéaroptène de l'anis	•	378
	Acide anisique		378
	Acide chloranisique		378
	Anisol	•	378
	Stéaroptène de la menthe		379
	Menthol		
	Coumarine		379
	Acide coumarique		379
XI.	Résines		
1.	Colophane		380
	Résine alpha,		
	Résine bêta	•	381
	Colophène		381
2.	Résine de copahu.		381
	Baume de copahu.		382
3.	Résine élémi,		382
4.	Bétuline		382
5.	Lactucone		382
	Copal		
7.	Résine Dammar	•	383
8.	Mastic	•	383
9.	. Oliban. :	•	383
10.	Sandaraque		383
11.	Gomme laque		<b>3</b> 83

574

1

			ages.
	Benjoin		
13.	Guayac	•	38 <b>3</b>
14.	Résine de Xanthorhœa	•	384
15.	Sang-Dragon	•	384
16.	Succin	•	384
	Caoutchouc	•	384
	Gutta-percha	•	384
(	Gommes résines	•	385
	Baumes	•	385
1	Styrax	•	385
1	Styrol	•	385
]	Métastyrol	•	386
· •	Styracine	•	386
	Styrone		
	Baume du Pérou	•	386
	Baume de Tolu		
1	Toluol	•	386
•	Nitrotoluène	•	387
	Toluidine	•	387
XII.	Amygdaline	•	387
	Acide amygdalique	•	388
	Essence d'amandes amères		
	Emulsine		
	Benzoïle	•	389
	Acide formobenzoïlique		
	Hydrure sulfobenzoïlique		
	Stilbène		
	Hydrobenzamide		
	Amarine		
	Lophine		
	Benzoïne		
	Benzile		
	Acide benzilique		
	Benzimide		
	Salicine		

												Pa	ges.
Saligénine	• • •	•••	• •	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	392
Salyrétine	• • •	• •	• •	•	•••	•	•	•	•	•		•	393
XIV. Populine		••		•		•	•	•	•	•	•	• .	393
XV. Phlorizine				•		•	•	•				•	393
Phlorétine	• • •		• •		•		•	•	•	•		•	<b>39</b> 3
Phlorizéine		••	• •	•		•	•	•			•	•	394
XVI. Esculine		•	•••		•	•	•		•		•	•	394
Esculétine		• •	•••	•	•	•	•	•	•				394
XVII. Essences sulfurée	es des	cru	cifè	res.	•	•	•	•	•	•	•	•	394
1. Essence d'ail			•••						•		•	•	395
Allyle		• •	••	•		•		•			•	•	395
Sulfure allylique.		• •		• •	•		•				•	•	395
Oxyde allylique.													
2. Essence de mout	arde.	••	• •	•	•			•	•			•	<b>39</b> 5
Thiosinnamine	• •		• •				•	•					396
Sinnamine			• •	•			•	•	•	•	•	•	396
Sinapoline	• • •	••		•	•••	•	•	•	•	•	•		396
3. Sulfocyanhydrate	sinapio	jue.	•	• •	•	•	•		•		•	•	397
Sinapine		• •	• •	• •	• •	•	•	•	•	•	•	•	397
Acide sinapique.			• •	•	•	•	•	•	•	• •	•		397
Sinkaline													
XVIII. Acides tanniques		••					•	•					398
1. Acide quercitanni	gue.			•		•	•		•		•		399
Acide gallique.				•		•	•	•	•		•	•	400
Acide pyrogalliqu	e		•••	•		•	•	•	•	•	•	•	400
Acide ellagique.	• • •	• •	• •		• •		•	•	•			•	400
2. Acide cachoutann	ique.	• •		•		•	•	•	•	•		•	401
Acide cachoutiqu	e			•	•		•	•	•		•	•	401
Acide pyrocachout	ique.	••		•			•		•		•		402
3. Acide kinotanniqu													
4. Acide quinotanniq													
Rouge cinchoniqu													
'5. Acide morintanni													
Acide oxyphéniqu		• •	• •			•	•	•.		•		•	403
Acide morique.	• • •	•••	• •	•	•	•		•	•	•	•	•	403

•

576

.

		P	ages.
6.	Acide cafétannique	•	403
	Acide caféique	•	404
	Matières colorantes des lichens		
1.	Acide alpha-orsellique	•	404
	Acide orsellinique		
	Orcine	•	405
	Tournesol		
2.	Acide bêta-orsellique		
	Roccelline	•	405
3.	Acide érythrique		
	Acide picro-érythrine	•	405
	Erythroglucine	,	406
	Acide évernique		
	Acide éverninique	•	406
5.	Acide usnique		406
	Bêta-orcine	•	406
6.	Acide pariétinique		406
7.	Acide cétrarique	•	407
8.	Acide roccellique	•	407
	Acide lichenstéarique		407
XX.	Matières colorantes de la garance		
	Acide rubérythrique		408
	Alyzarine		
	Rouge turc		
	Purpurine		
XXI.	Indigo		
	Indigo bleu		
	Acides sulfindigotiques		
	Dérivés de l'indigo		
	1. Indigo blanc		
	2. Isatine		
	Acide isatinique		
	Isatyde		
	Sulfisatine		
	Indine		
	37	•	
	V.		

Digitized by Google

		Pages
Hydrindine	• •	. 419
Isatine et âmmoniaque	•	. 412
Chlorisatipe	• •	. 413
Bichlorisátine		
Acide chlorisatinique		413
Chloranile		413
Acide chloranilique		413
3. Acide anthranilique		
. 4. Aniline		
Cyanate anilique		
Oxalate anilique		
Oxanilide		
Acide oxanilidique		415
Chloraniline		
Bromaniline		416
Iodaniline		416
Cyananiline		416
Mélaniline		
5. Acide picrique		
Acide styphnique		
XXII. Chlorophylle		
XXIII. Asparagine		
Acide aspartique		
XXIV. Corps neutres ou acides végétaux faibles moins r		
pandus que les précédents		
Extraits végétaux		
1. Aloïne		
Acide chrysamique		
<b>2.</b> Anthiarine <b>.</b>		
3. Brésiline		
4. Acide caïncique.		
5. Carotine		
6. Carthamine		
7. Colombine		
8. Digitaline		

·		Pages.
9. Gentianine		
<b>10.</b> Glycyrrhizine	•	. 422
11. Hématoxyline	•	. 422
12. Jalappine		
Acide jalappique		. 423
Acide rhodéorétique		
13. Peucédanine	•	. 423
<b>14.</b> Picrotoxine	•	. 423
15. Acide purréique		
Euxanthane		. 424
16. Quassine		. 424
<b>17</b> . Rutine		. 424
18. Santaline		. 424
19. Santonine		
20. Saponine		
21. Smilacine		
IV. Alcools et leurs dérivés		
Généralités sur les alcools		
I. Alcool vinique		
Fermentation		. 427
4. Ether		
Sulfates éthyliques		. 431
Acide éthionique		
Acide iséthionique		
Ethylène		
Chlorure éthylique		. 432
Chlorure platinico-éthylique		. 434
2. Combinaison de l'oxyde éthylique avec les acides		. 434
Oxyde éthylique		
Sulfate éthylique		
Acide sulfovinique		
Sulfate éthylico-éthérolique		
Ethérine		
Nitrate éthylique		
Nitrite éthylique		

.

579

ć

Pag	es.
Phosphate éthylique	37
Phosphate di-éthylique	37
Hyperchlorate éthylique . :	37
Silicate éthylique	37
Carbonate éthylique	37
Oxalate éthylique	38
Oxamate éthylique	
Carbamate éthylique	
Allophanate éthylique	
Cyanurate éthylique	
Cyanate éthylique	
Di-éthyl-urée	
Tartratě éthylique	
Racémate éthylique	
Citrate éthylique	
Aconitate éthylique	
Malate éthylique	
Fumarate éthylique	39
Succinate éthylique	39
Benzoate éthylique	
Opianate éthylique	<b>i</b> 0
Stéarate éthylique	
Margarate éthylique	
Oléate éthylique	
Elaïdate éthylique	
OEnanthate éthylique	
Butyrate éthylique	
Cinnamate éthylique	
Anisate éthylique	
Chloranisate éthylique	
Salycilate éthylique	
Orcellinate éthylique	
Sulfocarbonate éthylique	
Sulfocarbonate éthylico-potassique	
3. Combinaisons de l'éthyle avec les corps halogènes 44	

•

		Pa	ages.
	Bromure éthylique		
	Iodure éthylique		
	Cyanure éthylique	•	442
	Cyanéthyline		
	Sulfocyanure éthylique	•	442
4.	Combinaisons de l'éthyle avec le soufre, le sélénium, le tel	-	
	lure, l'antimoine et les métaux	•	443
	Sulfure éthylique.	•	443
	Bisulfure éthylique	•	443
	Sulfhydrate éthylique ou Mercaptan	•	443
	Sulfocarbonate éthylique	•	444
	Séléniure éthylique		444
	Sélénhydrate éthylique		444
	Tellurure éthylique		
	Arséniures éthyliques		
	Arséniure biéthylique		
	Arséniure triéthylique		
	Antimoniure éthylique		
	Oxyde stybéthylique		446
	Chlorure stybéthylique		
	Iodure stybéthylique		
	Sulfure stybéthylique		
	Bismuthure éthylique.		
	Stannure éthylique		
	Oxyde stannéthylique		
	Chlorure stannéthylique		
	Iodure stannéthylique		
	Zincure éthylique.		
	Hydrargure éthylique		
	Iodhydrargure éthylique		
5.	Ethylamine et ses dérivés		
-	Etbylamine		
	Diéthylamine.		
	Triéthylamine		
	Phényléthylamine		

									P	ages.
	Cyanphényléthylamine									
	Oxyde tétréthylammonique									
6.	Ethyle	•	• •				•	•	•	449
	Hydrure éthylique	•					•	•		449
7.	Aldéhyde									
	Aldéhydate ammonique									
	Acide trigénique		• •		• •					451
	Thialdine	. •	• •		•				•	451
	Sélénaldine		• •						•	<b>452</b>
	Alanine				•			•	•	452
8.	Acide acétique									
	Acide acétique anhydre				•					454
	Acétates				•					454
	Acétate potassique									
	Acétate sodique			•						454
	Acétate barytique			•						454
	Acétate strontique				•					454
	Acétate calcique		• •		•			•		454
	Acétate aluminique		• •							454
	Acétate ferreux									
	Acétate ferrique									
	Acétate zincique									454
	Acétate plombique									
	Acétate cuivrique								•	455
	Verdet	•								455
	Acétate cuprico-calcique									
	Acétate mercureux	•						•		455
	Acétate mercurique									455
	Acétate argentique							•		455
	Acétate ammonique									455
	Acétate éthylique	-			•			•	•	456
	Acétamide.	•	• •		-		•	•	•	456
	Acide sulfacétique.									
	Acide chloro-acétique.									457
	Acide nitro-acétique									457
	rious mero-accerque + + + + +	•	- •	· ·		•	•	-		

Digitized by Google

,

i

·	Pages.
Acétonitryle trinitré	. 457
Binitro-ammonile. •	. 457
Nitroforme	. 457
Combinaisons de l'acétyle avec le chlore	. 458
Chlorure acétylique	
9. Acétone	. 459
Acétonine	. 459
Thiacétonine	. 460
Acide acétonique	. <b>4</b> 60
Chlore et acétone	. 460
10. Cacodyle	
Oxyde cacodylique	
Acide cacodylique	
Sulfure cacodylique	. 462
Sulfide cacodylique	
Chlorure cacodylique	. 463
Chloride cacodylique	. 463
Cyanure cacodylique	. 463
II. Alcool méthylique	
1. Ether méthylique	. 465
2. Combinaisons de l'oxyde méthylique avec les acides	465
Sulfate méthylique	465
Nitrate méthylique	465
Oxalate méthylique	465
Oxamate méthylique	466
Cyanurate méthylique	466
Acétate méthylique	466
Benzoate méthylique	466
Salycilate méthylique	
3. Combinaisons du méthyle avec les corps halogènes	467
Chlorure méthylique	467
Bromure méthylique	
Fluorure méthylique	
Cyanure méthylique	467
4. Combinaisons du méthyle avec le soufre, l'antimoine, le	
zinc, etc	467

•																	Pages.
	Sulfure méthylique . Sulfhydrate méthylique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	•	467
	Sulfhydrate méthylique	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	467
	Stibméthyle																
	Stibméthylium	•	•	•		·	é	é	é	•			•	·	s	•	468
	Iodure stibméthylique	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	468
	Stannure méthylique.	•	•	•	•	•		•	••	•	•	•	•	•.		•	468
	Zincure méthylique .	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	٠	468
	Hydrargure méthylique	•	•'	•	•	•	•	•		•	•	•	•				468
5.	Méthylamine	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	469
	Chlorure méthylammoni	iqı	ue	•		•		•			•	•				•	469
	Triméthylamine	•	•		•		•		•		•			•			469
	Méthyltriéthylammoniur	n		• •	•				•		•			•		•	469
	Phénylméthylamine	•	•			•	•		•					• •			469
	Phénylméthyléthylamine					•	•				•				•		469
6.	Méthyle																
	Hydrure méthylique																
7.	Acide formique																
	Formiates alcalins																
	Formiate ammonique.																
	Formiate barytique																
	Formiate strontique.																
	Formiate calcique																
	Formiate magnésique.																
	Formiate plombique .																
	Formiate mercurique.																
	Formiate éthylique																
	Formiate méthylique .																
8.	Combinaisons du formy																
-	Chloride formylique																
	Bromide formylique																
	Iodide formylique																
	Chloral.																
Ш.	Alcool amylique																
	Ether amylique																
••	Amylène																
	multene	•	•	• •	• •	•	•	•	• •	•	•	•	٠	•	•		

1

584

Digitized by Google

				P	ages.
2. Combinaisons de l'oxyde amylique avec les acides.	•			•	475
Sulfate amylique					
Nitrate amylique					
Nitrite amylique					
Oxalate amylique					
Oxamate amylique					
Bioxalate amylique					
Acétate amylique					
Formiate amylique					476
3. Combinaisons de l'amyle avec les corps halogènes.					476
Chlorure amylique					
Bromure amylique.					
Iodure amylique					
Cyanure amylique					
4. Combinaisons de l'amyle avec le soufre, le séléni					
métaux					476
Sulfure amylique					
Sulfhydrate amylique					
Zincure amylique					
5. Amylamine					
Diamylamine					
Amylaniline					
Amyléthylaniline					
Méthyléthylamylphénilammonium					
6. Amyle	•				478
Hydrure amylique					
7. Acide valérianique		•		•	478
Valérianates alcalins	•	•			479
Valérianate barytique	•	•	. •	•	479
Valérianate strontique	•	•		•	479
Valérianate calcique	•			•	479
Valérianate zincique					
Valérianate ferrique	•	•			479
Valérianate argentique	•	•	••	•	480
Valérianate quinique	•	•	•••	•	480

.

	•	ł	'ages.
	Valérianate éthylique	•	480
	Valérianate méthylique	•	480
	Valérianate amylique	۰.	480
	Valéramide	•	480
	Acide chlorovalérianique		480
•	Acide bichlorovalérianique		480
	Butyle		
	roduits de la distillation du bois et de la houille. • •		
	Produits du bois.		
	Créosote		
•	Paraffine		482
	Produits de la houille		
	Goudron		
	Picoline		
	Naphtaline		
	Chloride naphtaleux		
	Chloride naphtalique		
	Acide hyposulfonaphtalique.		
	Nitronaphtaline		
	Binitronaphtaline.		
	-		
	Acide phtalamique.		
	Phtalimide	•	484

# MATIÈRES ANIMALES.

	Généralités sur les matières an	nimales.	 • •		• •	• •	485
	Sang	• • • •	 • • •	• •	• •	• •	487
1.	1. Albumine		 			•••	488
	Albumine coagulée		 	• •		• •	489
	Tyrosine		 •••		• •	••	490
	Leucine		 	• •			490
	Acide leucinique		 				490

		Pages.
2.	Fibrine	. 491
	Globuline	
4.	Hématine	. 492
5.	Autres principes du sang	494
	<b>Bespiration.</b>	
	Chyle	
	Lymphe	
	Salive	
	Ptyaline	
	Suc gastrique	
	Bile	
1.	Acide cholique	
	Acide cholalique	
	Acide choloïdique	
	Dyslysine	
2.		502
3.	Cholestérine.	
	Acide hyocholique	
	Acide hyocholéique.	
	Acide lithofellique	
	Peau et ses sécrétions	
	Tissus cornés	
	Epidèrme	
	Derme	
	Cheveux	
	Matière sébacée	
	Sueur	
	Muscles	
	Syntonine	
	Créatine	
	Créatinine	
	Sarkosine	
	Acide inosique	
	-	

۰.

•

	Pa	ges.
	Hypoxanthine	508
	<b>Os.</b>	508
	Dents	510
	Matières gélatinisables	510
1.	Gélatine	
	Produits de transformation de la gélatine	511
	Sucre de gélatine	
2,	Chondrine	
	Gélatine des os des poissons cartilagineux	514
	Graisse	
	Mucus	
	Liquide des membranes séreuses	
	Œ11	
	Sclérotique	
	Pigment noir	
	Humeur vitrée.	
	Humeur aqueuse	516
	Cristallin	
	Système nerveux.	
	Substance grise	
	Substance médullaire	
	œuf	
	Blanc de l'œuf.	
	Jaune de l'œuf	
	Composition de l'œuf.	
	Huile d'œuf	
	Lait	519
	Colostrum	
4.	Beurre	
	Caséine	
	Sucre de lait	
9.	Acide lactique	523
	Lactate zincique.	525
	Lactate ferreux	5 <b>2</b> 5

588

			ages.
	Lactate cuivrique	•	5 <b>2</b> 5
	Acide lactique anhydre	•	526
	Lactide	•	5 <b>26</b>
	Lactamide	•	526
	Urine	•	5 <b>26</b>
	Variation de l'urine dans les maladies	•	5 <b>28</b>
1.	Urée		
	Ammélide	•	531
	Biuret	•	531
2.	Acide urique	•	<b>532</b>
	Acide uroxanique	•	533
	Alloxane	•	533
	Acide alloxamique	•	533
	Acide mésoxalique	•	534
	Acide mikomélinique	•	534
	Acide parabannique		
	Acide oxalurique	•	535
	Alloxanthine	•	535
	Acide thionurique	•	<b>536</b>
	Uramile	•	536
	Acide uramilique	•	536
	Murexide	•	<b>536</b>
	Murexane	•	536
3.	Allantoïne	•	538
4.	Xanthine	•	538
5.	Cystine	•	539
6.	Guanine	•	539
7.	Acide hippurique		540
	Hippurate éthylique		
	Acide benzoglycinique		
	Acide glycinique		
	Excréments		

• . .

1

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



#### ERRATA.

Page 24, Tableau des équivalents chimiques. Après le corps simple Lithium L, au lieu de 86,89 | 6,95, lisez 80 | 6,4.

					00,00   0,00, 11000 00   0,41
—	36,	Ligne	26,	-	gazéfie, lisez gazéifie.
	107,	<del></del>	4,	—	chlorure calcique, lisez chlorure potassique.
_	185,	—	5,		caolin <i>lisez</i> kaolin.
	203,	_	10,		du nickel pur, <i>lisez</i> de l'oxalate de nickel pur.
	210,	—	20,	—	350°, lisez 412°.
	237,		12,	_	Åg <sup>2</sup> Ås, lisez Åg <sup>3</sup> Ås.
	240,		24,		un peu fusible, <i>lisez</i> se ramollissant assez
					pour être soudé.
	310,		29,	—	benzonitrite <i>lisez</i> benzonitrile.
	359,		30,		acide oléique gras, rancissant, lisez acide
					oléique gras rancissant.
. —	359,		30,		H + C <sup>32</sup> H <sup>30</sup> O <sup>3</sup> , lisez H.C <sup>32</sup> H <sup>30</sup> O <sup>3</sup> .
—	405,		30,		acide érytrique, <i>lisez</i> acide érythrique.
	443,	-	4,	-	le séléniure, <i>lisez</i> le sélénium.
	538,		29,		on ne le connaît, <i>lisez</i> on ne la connaît.
—	542,		11,	-	le chlorophylle, <i>lisez</i> la chlorophylle.





