

Mémoire sur les glycols ou alcools diatomiques / par Ad. Wurtz.

Contributors

Wurtz, Ad. 1817-1884.
Royal College of Surgeons of England

Publication/Creation

Paris : Mallet-Bachelier, 1859.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/epy5qn78>

Provider

Royal College of Surgeons

License and attribution

This material has been provided by This material has been provided by The Royal College of Surgeons of England. The original may be consulted at The Royal College of Surgeons of England. where the originals may be consulted. This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>

*Souvenir à Plutarche
H.W.*

17

MÉMOIRE

SUR

LES GLYCOLS

OU

ALCOOLS DIATOMIQUES,

PAR M. AD. WURTZ.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,

Quai des Augustins, 55.

1859.

MÉMOIRE
SUR
LES GLYCOLS

OU
ALCOOLS DIATOMIQUES,

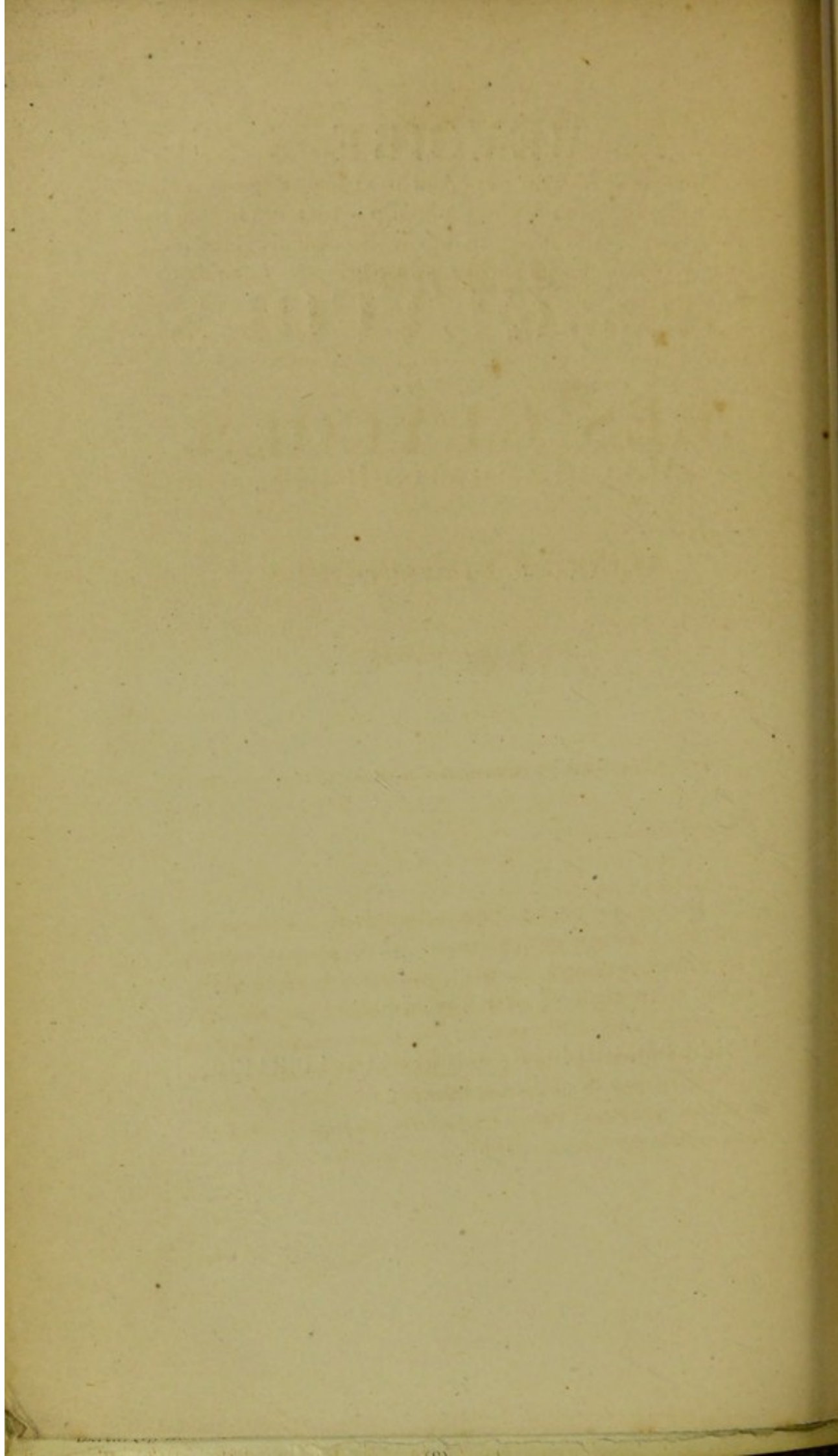
PAR M. AD. WURTZ.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE,

Quai des Augustins, 55.

—
1859.



MÉMOIRE

SUR

LES GLYCOLS

OU

ALCOOLS DIATOMIQUES,

PAR M. AD. WURTZ.

Présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 3 janvier 1859.

On sait que les travaux mémorables de M. Chevreul ont établi une analogie évidente entre les corps gras neutres et les éthers composés, et par suite entre la glycérine et l'alcool. Cette analogie s'est révélée d'abord par les phénomènes de la saponification de tout point comparables, et par les conditions qui les provoquent et les accompagnent et par la nature des produits formés, aux dédoublements des éthers composés. Parmi les preuves les plus concluantes qu'on puisse citer à cet égard, nous rappellerons ici le fait

si bien établi par M. Chevreul de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres, dans les procédés de la saponification, fait qui s'est vérifié plus tard pour les éthers composés. MM. Dumas et Boullay ont démontré, en effet, que la combinaison des acides avec l'alcool était toujours accompagnée de la formation et de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et que réciproquement les éthers composés pour se dédoubler en acides et en alcool avaient besoin d'absorber les éléments de l'eau, réactions fondamentales et qui, pour la première fois dans ce travail vraiment classique, ont été exprimées par des formules atomiques.

En interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul et Lecanu dans la saponification de la stéarine, Gmelin a été amené à conclure que 1 équivalent de cette substance renfermait pour 1 équivalent de glycérine 2 équivalents d'acide stéarique (considéré comme bibasique), moins les éléments de 8 équivalents d'eau, et qu'en général les corps gras neutres représentaient des combinaisons conjuguées de 1 atome de glycérine avec 2 atomes d'un acide bibasique ou 4 atomes d'un acide monobasique moins 8 atomes d'eau (1). Plus tard, M. Duffy (2) a montré que la quantité de stéarine qui en se saponifiant forme 1 équivalent d'acide stéarique ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine. On pouvait en conclure que la quantité de stéarine qui fournit par la saponification 3 équivalents d'acide stéarique, perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que par conséquent 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. Mais M. Duffy n'a pas su tirer de ses expériences cette conclu-

(1) *Handbuch der organischen Chemie*, tome IV, page 19; année 1848:

$H = 1. \quad O = 8.$

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome V, page 309, janvier 1853.

sion importante. Ce chimiste appelait 1 équivalent de stéarine la quantité de ce corps qui donne par la saponification 1 équivalent d'acide stéarique, et il était réservé à M. Berthelot de montrer que le vrai équivalent de la stéarine est la quantité de ce corps qui, en se saponifiant, se dédouble en 3 équivalents d'acide stéarique et en 1 équivalent de glycérine. Par de nombreuses expériences synthétiques, M. Berthelot a prouvé que pour se saturer complètement, la glycérine se combine à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau (1).

On sait, d'un autre côté, que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent à un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau. M'appuyant sur ces faits, il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et les alcools ordinaires des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complètement, se combineraient à 2 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions que personne n'avait énoncées ni explicitement ni implicitement. J'ai réussi à former une série de composés, intermédiaires entre les alcools proprement dits et la glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et les éthers composés. Je nomme ces substances *glycols* ou *alcools diatomiques* : glycols, pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part, à l'alcool de l'autre ; alcools diatomiques, pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés, savoir une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

Les glycols que j'ai obtenus jusqu'aujourd'hui sont au

(1)

H = 1. O = 8.

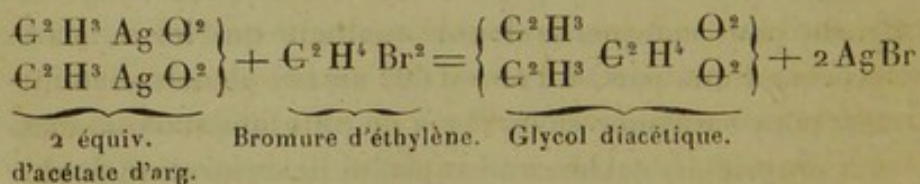
W.

nombre de quatre, savoir :

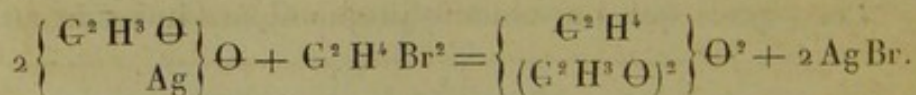
Le glycol ordinaire.....	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$,
Le propylglycol.....	$\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$,
Le butylglycol.....	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2$,
L'amylglycol.....	$\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}^2$.

Je les ai obtenus artificiellement, par synthèse, à l'aide du gaz oléfiant et de ses homologues. On sait que ces hydrogènes carbonés s'unissent directement au chlore et au brome pour former des combinaisons analogues à la liqueur des Hollandais, et que le gaz oléfiant et le gaz propylène se combinent même à l'iode. Ces composés renferment 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode. J'ai réussi à les transformer directement en éthers des glycols en les traitant par les sels d'argent secs. Les éthers des glycols étant donnés, il suffit de les décomposer par les alcalis pour isoler les glycols eux-mêmes.

Supposons qu'on ait fait réagir sur 1 équivalent de bromure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$, par exemple, 2 équivalents d'acétate d'argent, il se formera par double décomposition du bromure d'argent et du glycol diacétique. Dans cette réaction, les 2 équivalents de brome se sont portés sur les 2 équivalents d'argent, et le radical C^2H^4 , se substituant à ces 2 équivalents d'argent dans les 2 molécules d'acétate d'argent, relie l'un à l'autre les restes de ces molécules de manière à former la nouvelle combinaison. On a, en effet,



ou



La réaction est déterminée par la puissante affinité du brome pour l'argent. Dans mon *Mémoire* sur l'alcool butylique (1), j'ai montré le premier qu'on pouvait tirer parti de cette affinité pour former des éthers composés. Depuis, cette *méthode des sels d'argent* a été employée avec succès par beaucoup de chimistes. Je m'en suis servi dans tout le cours de mes recherches sur la synthèse d'alcools polyatomiques. Elle ne laisse pas que d'être dispendieuse, circonstance qui a empêché jusqu'ici la préparation des glycols sur une grande échelle. Je n'ai pu encore opérer que sur quelques centaines de grammes de glycol et de propylglycol, et, pour les préparer, j'ai employé successivement une quinzaine de kilogrammes d'acétate d'argent. Si les recherches que je vais exposer, et qui m'ont occupé pendant trois années, ne sont pas encore aussi complètes qu'on pourrait le désirer, si quelques-uns des résultats annoncés ne sont pas établis avec toute la rigueur nécessaire, je prie le lecteur d'attribuer ces imperfections à la difficulté que j'ai éprouvée à me procurer la matière première de mes opérations.

PRÉPARATION DU GLYCOL.

J'ai obtenu d'abord le glycol en faisant réagir l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent. L'action est instantanée et violente. Pour la diriger convenablement, on opère ainsi qu'il suit : on pulvérise séparément 5 grammes d'iodure d'éthylène et 6 grammes d'acétate d'argent sec, on les mêle et on introduit rapidement le mélange dans un ballon. Aussitôt la réaction se déclare sans qu'on ait besoin de chauffer; des vapeurs blanches abondantes, mêlées de quelques vapeurs d'iode, se dégagent. On les conduit, à l'aide d'un tube recourbé, dans un récipient refroidi. Pendant que cette réaction s'achève, on introduit dans un second ballon un autre mélange de 5 grammes d'iodure d'éthylène et de 6 grammes

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XLII, page 153; 1854.

d'acétate d'argent, en opérant comme on vient de l'indiquer. Le premier ballon, qui a eu le temps de se refroidir, reçoit ensuite un troisième mélange. On continue ainsi à introduire alternativement dans les deux ballons les mélanges d'acétate et d'iodure jusqu'à ce que la provision s'en trouve épuisée. Ce fractionnement est nécessaire. Si l'on opérait sur des masses plus considérables, la réaction se déclarerait dans le mortier pendant le mélange, et il serait impossible de la maîtriser. On place ensuite les ballons, munis d'un tube recourbé, dans un bain d'huile que l'on chauffe graduellement jusque vers 300 degrés. Il passe d'abord de l'acide acétique coloré par de l'iode, puis la température s'élève graduellement jusque vers 250 degrés. Le liquide qui passe dans le récipient est fortement coloré par de l'iode libre. On le soumet à la distillation fractionnée, en recueillant à part, 1^o ce qui passe avant 140 degrés, 2^o ce qui passe entre 140 et 200 degrés, 3^o ce qui passe au-dessus de 200 degrés. Les parties volatiles avant 140 degrés renferment principalement de l'acide acétique : on les rejette.

Le glycol diacétique prédomine dans les portions qui ont passé entre 140 et 200 degrés ; cependant cette partie du liquide distillé renferme encore de l'acide acétique (peut-être de l'acide acétique anhydre), et est très-colorée par de l'iode libre. Par de nouvelles distillations fractionnées, on peut en séparer du diacétate de glycol pur et incolore, bouillant vers 187 degrés. Cependant, lorsqu'on veut faire servir ce liquide à la préparation du glycol, il est inutile de le purifier complètement. On peut en extraire le glycol par l'une ou l'autre des deux méthodes qui vont être exposées plus loin. Quant à la portion du liquide qui a passé au-dessus de 200 degrés, elle renferme un composé acétique très-peu volatil. Lorsqu'on la soumet à la distillation, ce composé ne passe qu'au-dessus de 260 degrés. J'en ai fait diverses analyses qui me portent à penser que ce composé est une acétine de la glycérine $C^2H^6O^3$ inférieure à la gly-

cérine ordinaire et renfermant le radical triatomique acétylène C^2H^3 (1). C'est évidemment un produit accessoire de la réaction de l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent, formé sans doute en raison de la violence de la décomposition et par suite d'une action oxydante exercée par le sel d'argent. Je n'en ai jamais observé la formation lorsque, pour modérer la réaction, j'ai ajouté de l'acide acétique cristallisable au mélange d'acétate d'argent et d'iodure d'éthylène.

On peut substituer avec avantage le bromure d'éthylène à l'iodure pour la préparation du glycol. Pour 100 parties de bromure, on prend 180 parties d'acétate d'argent sec,

(1) Je donne ici le détail des expériences et des analyses que j'ai faites avec le composé dont il s'agit.

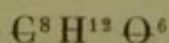
05r,331 de ce liquide bouillant de 250 à 260 degrés ont donné 0,560 d'acide carbonique et 0,177 d'eau.

05r,288 d'un produit provenant d'une autre préparation et bouillant au-dessus de 260 degrés ont donné 0,492 d'acide carbonique et 0,163 d'eau.

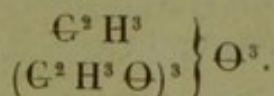
Ces analyses donnent en centièmes :

	Expériences.		$C^8H^{12}O^6$.
	I.	II.	
Carbone.	46,1	46,5	47,0
Hydrogène.	5,9	6,2	5,9
Oxygène.	"	"	46,1
			<hr/> 100,0

Ces analyses s'accordent sensiblement avec la formule



qui représente la nouvelle triacétine



28r,42 du dernier produit ont été saponifiés par un excès d'eau de baryte dans un tube scellé à la lampe qui a été exposé pendant quelques heures à la chaleur d'un bain-marie. Le liquide oléagineux s'est rapidement dissous dans la baryte. La réaction étant terminée, on a laissé refroidir, on a fait passer à travers le liquide un courant d'acide carbonique, on a fait bouillir et on a filtré. La solution évaporée au bain-marie a été traitée par l'alcool absolu qui a laissé de l'acétate de baryte. L'alcool a abandonné après l'éva-

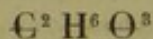
préparé par double décomposition avec l'acétate de soude et le nitrate d'argent. On mêle les deux substances dans un mortier, en ajoutant une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour former une pâte molle. On introduit cette pâte dans un matras à long col, que l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction s'accomplit lentement, mais complètement, dans ces circonstances. Elle est terminée lorsqu'une petite portion du mélange, exprimée entre du papier, laisse un résidu entièrement fusible de bromure d'argent. On laisse alors refroidir, on épuise par l'éther le contenu du ballon, on distille la solution éthérée, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther et puis à feu nu. L'acide acétique passe à 120 degrés, et lorsqu'il a distillé, la température s'élève graduellement jusque vers 200 degrés. On recueille séparément le liquide qui passe

poration une petite quantité d'un liquide incolore, sirupeux, doué d'une saveur sucrée, et qui a été abandonné pendant vingt-quatre heures dans le vide sec. Ce liquide a donné à l'analyse les résultats suivants :

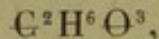
0,57,261 ont donné 0,379 d'acide carbonique et 0,231 d'eau, ou en centièmes :

		$C^2 H^6 O^3$	$C^3 H^8 O^3$
Carbone. . . .	39,1	30,7	39,1
Hydrogène. . .	9,8	7,6	8,6

Les nombres obtenus s'éloignent considérablement de ceux qu'exige la formule



et s'accordent plutôt avec celle de la glycérine elle-même. Mais je ne regarde pas comme probable la formation d'un composé glycérique proprement dit, dans la réaction dont il s'agit, et je suis plutôt porté à attribuer l'écart considérable que l'on remarque entre les résultats obtenus et ceux qu'exigerait la formule

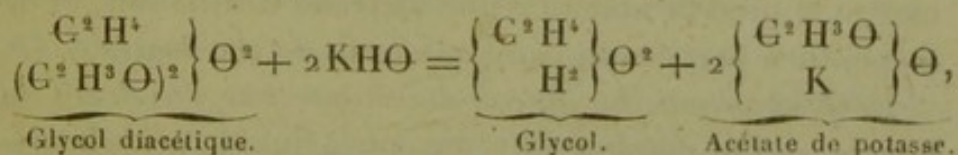


à la présence d'un peu d'alcool dans le produit analysé. Il est à remarquer d'ailleurs, que ce produit n'a été obtenu qu'en petite quantité, et qu'il n'a pas pu être purifié par la distillation dans le vide. Tels qu'ils sont, les résultats analytiques obtenus ne permettent aucune conclusion définitive relativement à la nature du liquide en question et de la combinaison acétique dont il dérive.

à partir de 140 degrés. Il est encore acide, mais il est formé en grande partie par du glycol diacétique.

Qu'il ait été obtenu avec l'iodure ou avec le bromure d'éthylène, ce liquide sert à la préparation du glycol. On peut employer à cet effet deux méthodes différentes. La première consiste à traiter le glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec, la seconde à le décomposer par une solution concentrée d'hydrate de baryte. Je vais décrire ces deux méthodes.

Décomposition du glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec. — Le liquide acide bouillant de 140 degrés jusque vers 200 degrés et qui renferme le glycol est soumis à une nouvelle distillation fractionnée qui a pour but de le débarrasser de la plus grande partie de l'acide acétique libre qu'il renferme encore. On ne recueille à cet effet que ce qui passe au-dessus de 150 degrés. Le produit incolore et encore acide est introduit dans un ballon et traité par de l'hydrate de potasse récemment chauffé au rouge et pulvérisé. Une vive réaction se manifeste aussitôt, et le mélange s'échauffe considérablement. Il faut avoir soin d'ajouter l'alcali par petites portions seulement et de plonger le ballon dans de l'eau froide. Il se forme de l'acétate de potasse, et du glycol est mis en liberté, selon la réaction :



Peu à peu le mélange se solidifie dans le ballon. On continue l'addition de la potasse jusqu'à ce que l'on en ait introduit un peu plus de la moitié du poids du liquide employé. Cette quantité est insuffisante pour opérer la décomposition complète du glycol diacétique. Mais il est préférable d'effectuer cette décomposition en deux temps, comme nous allons l'indiquer.

En effet, à moins de déterminer par un essai préalable la

quantité d'acide acétique libre et combiné que le liquide renferme, il serait difficile de mettre précisément la quantité de potasse nécessaire pour le saturer exactement, et d'un autre côté il y aurait un grave inconvénient à ajouter un excès de potasse. Il vaut donc mieux faire une première saturation incomplète, sauf à la compléter plus tard.

Le ballon renfermant la masse solidifiée est introduit dans un bain d'huile que l'on chauffe graduellement jusque vers 250 à 300 degrés. Il passe un liquide ordinairement un peu coloré en jaune. A ce liquide, qui renferme du glycol et l'excès de glycol acétique, on ajoute maintenant de la potasse caustique avec précaution et en ayant soin de chauffer entre deux additions successives d'alcali. Le liquide se maintient neutre, tant qu'il renferme du glycol acétique non décomposé; il devient alcalin dès que tout l'acide acétique se trouve saturé par la potasse et qu'on en a ajouté un léger excès. A ce moment, qu'il est facile de déterminer avec précision, l'opération est terminée, et il ne reste plus qu'à distiller de nouveau au bain d'huile, comme on vient de l'indiquer. Le liquide obtenu par cette distillation n'est pas du glycol pur : il renferme encore de l'eau et quelques traces d'un produit oléagineux et empyreumatique. Pour séparer ces impuretés, il suffit de soumettre le produit obtenu à une nouvelle distillation, et de recueillir à part ce qui passe au-dessus de 180 degrés.

Décomposition du glycol diacétique par l'hydrate de baryte. — On emploie directement le liquide acide bouillant de 140 degrés à 200 degrés dont la préparation a été décrite plus haut et, sans le soumettre à une nouvelle distillation, on le décompose par une solution bouillante et saturée d'hydrate de baryte. La décomposition est immédiate, dès que l'acide acétique libre se trouve saturé par la baryte. On ajoute la solution alcaline par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline. On chauffe ensuite pendant une heure ou deux, et si la réac-

tion alcaline se manifeste encore au bout de ce temps, on peut considérer la décomposition comme complète. On enlève alors l'excès de baryte en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur alcaline, et on évapore au bain-marie la solution filtrée, qui renferme de l'acétate de baryte et du glycol. Cette évaporation ne doit pas être poussée trop loin; en effet, quoique la tension de la vapeur de glycol soit faible vers 100 degrés, il s'en échappe néanmoins une petite quantité avec la vapeur d'eau. On arrête donc l'évaporation dès que l'acétate de baryte commence à se déposer dans le sein de la solution chaude, on laisse refroidir et on ajoute à la liqueur 2 fois son volume d'alcool concentré. On obtient ainsi un abondant précipité d'acétate de baryte que l'on sépare par le filtre. La liqueur alcoolique est chauffée au bain-marie jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé. La vapeur d'alcool n'entraîne pas une quantité sensible de glycol. On place ensuite le ballon dans un bain d'huile et l'on continue la distillation, un thermomètre plongeant dans la vapeur. La température se maintient longtemps entre 100 et 110 degrés; dès que ce dernier point est dépassé, le thermomètre s'élève rapidement vers 180 degrés. A ce moment on change de récipient pour recevoir le glycol qui distille maintenant. On achève cette distillation en élevant graduellement la température du bain d'huile jusque vers 300 degrés. Le ballon doit être spacieux, car il arrive souvent que le contenu se boursoufle, circonstance qui est due à la présence d'une certaine quantité d'acétate de baryte dans le liquide que l'on distille. Quant au liquide aqueux qui a passé avant entre 100 et 180 degrés et qu'on a recueilli dans un récipient séparé, il renferme du glycol en dissolution. On l'abandonne dans une étuve à l'évaporation spontanée. Le glycol reste et peut être purifié par distillation.

En résumé : décomposition du bromure d'éthylène par l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique cristalli-

sable, traitement du glycol acétique ainsi formé par l'hydrate de baryte, voilà le procédé auquel je donne la préférence. Il donne un rendement satisfaisant. Ainsi, dans une opération où l'on avait employé 350 grammes de bromure d'éthylène et 620 grammes d'acétate d'argent, on a obtenu 230 grammes de liquide acétique bouillant au-dessus de 140 degrés et 47 grammes de glycol pur (1).

PROPRIÉTÉS DU GLYCOL.

A l'état de pureté le glycol est un liquide incolore, un peu visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée. Sa densité à 0 est de 1,125. Sa densité de vapeur a été trouvée de 2,164.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon	0 ^{gr} ,056
Température de la balance	23°
Température du bain	292°
Baromètre	0 ^m ,7589
Capacité du ballon	330 ^{cc} ,5
Air restant	0

La densité de vapeur théorique est de 2,146, l'équivalent correspondant à 2 volumes de vapeur (2).

Le glycol bout de 197 degrés à 197°⁵ sous la pression de 0^m,7645, la boule et la tige du thermomètre étant baignés par la vapeur, et un fil de platine plongeant dans le liquide.

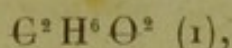
(1) J'ai constaté que l'acétate de soude et l'acétate de plomb sont décomposés par le bromure d'éthylène, en présence de l'acide acétique cristallisable. Mais l'action est lente et incomplète. J'étais occupé de ces essais lorsque j'ai reçu une Note de M. Atkinson « Sur le monoacétate de glycol et sur la préparation du glycol. » M. Atkinson décompose une *solution alcoolique* d'acétate de potasse, par le bromure d'éthylène. Les produits de la réaction sont du bromure de potassium; du glycol monoacétique, de l'acide acétique et de l'éther acétique. J'ai pu me convaincre que ce procédé donne de fort bons résultats. Il est employé depuis quelque temps dans mon laboratoire avec certaines modifications que j'indiquerai en analysant la Note de M. Atkinson dans le prochain cahier de ces *Annales*.

(2) $H^2 O = 2 \text{ volumes.}$

Il distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. La moindre trace d'eau, et surtout de glycol acétique, déprime le point d'ébullition de quelques degrés.

Lorsqu'on refroidit le glycol à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il devient gommeux sans se solidifier tout à fait.

Sa composition est exprimée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

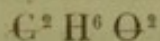
I. 0^{gr},226 de matière ont donné 0,202 d'eau et 0,3235 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},4005 de matière ont donné 0,355 d'eau et 0,573 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	39,03	39,01	C ² ...	38,71
Hydrogène...	9,92	9,83	H ⁶	9,67
Oxygène... ..	»	»	O ² ...	51,62
				<hr/> 100,00

La formule



est d'ailleurs confirmée par la densité de vapeur indiquée plus haut. On voit que cette formule ne diffère de celle de l'alcool que par 2 équivalents d'oxygène que le glycol renferme en plus.

Le glycol se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il n'est pas miscible avec l'éther. Néanmoins, ce liquide en dissout une petite quantité. Ces rapports de solubilité sont analogues à ceux que présente la glycérine.

En ce qui concerne ses propriétés dissolvantes, le gly-

(1) C = 12. H = 1. O = 16.

col se trouve placé entre l'eau et l'alcool. Il dissout l'hydrate de potasse avec la plus grande facilité et avec dégagement de chaleur. Il dissout assez d'hydrate de chaux pour prendre une réaction alcaline et pour donner un précipité avec l'acide oxalique. Le carbonate de potasse s'y dissout sensiblement ainsi que le chlorure de sodium et surtout le chlorure de calcium. Le chlorure de zinc s'y dissout avec dégagement de chaleur. Le sublimé y est tellement soluble à chaud, que la liqueur se prend en masse par le refroidissement. Le sulfate de potasse y est à peu près insoluble.

Le chlore réagit moins énergiquement sur le glycol que sur l'alcool; l'action est incomplète et lente à la température ordinaire et à la lumière diffuse. Lorsqu'on chauffe, elle est plus énergique et donne lieu à la formation de produits chlorés bouillant à des températures très-élevées et que je n'ai pas encore examinés.

Au contact de l'acide phosphorique anhydre le glycol noircit. Il se mélange avec l'acide sulfurique en s'échauffant beaucoup et en se colorant à peine. Dans cette réaction, il se forme sans doute un acide analogue à l'acide sulfovinique.

Action du potassium et du sodium sur le glycol. — Lorsqu'on projette un fragment de potassium sur du glycol pur, il se manifeste immédiatement une réaction très-vive : le potassium fond, tournoie avec rapidité à la surface du glycol, finit par s'échauffer au rouge et par enflammer l'hydrogène qui se dégage. Le résidu noircit. Je n'ai pas réussi à modérer cette réaction en refroidissant le glycol et en employant des fragments très-petits de potassium. L'action du sodium est plus calme. Le métal fond et finit par se dissoudre dans la liqueur qui s'échauffe, mais reste parfaitement incolore. Il se dégage de l'hydrogène pur. A mesure que l'on ajoute du sodium, l'action se ralentit, la masse s'épaissit et le sodium se dissout plus lentement. Pour dissoudre 3^{gr},7 de sodium dans 10 grammes de glycol, il est

nécessaire, à la fin de l'opération, de plonger dans de l'eau bouillante le vase qui renferme le mélange. On obtient, après le refroidissement, une masse blanche qui renferme le composé $\text{C}^2\text{H}^4\text{Na}\Theta^2$, glycol monosodé, dérivé du glycol par la substitution d'un équivalent de sodium à un équivalent d'hydrogène. — Je ne pense pas cependant que ce soit là l'unique produit de la réaction, et je regarde comme probable qu'indépendamment du glycol monosodé, il se forme, dans ces circonstances, une certaine quantité de glycol disodé, en même temps qu'une quantité correspondante de glycol reste inaltérée. Quoi qu'il en soit, la masse blanche et cristalline renfermant le glycol monosodé étant fondue, au bain d'huile à 190 degrés, avec du sodium, il se dégage encore de l'hydrogène, et l'on obtient une masse blanche, sèche, déliquescente, soluble dans l'alcool absolu, précipitable par l'éther de cette solution, et qui renferme le glycol disodé $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{Na}^2 \end{array} \right\} \Theta^2$. Dans 5 grammes de glycol, je suis parvenu à dissoudre 3^{sr},4 de sodium, c'est-à-dire une quantité très-voisine de celle qui correspondrait à 2 équivalents. L'eau décompose instantanément le glycol disodé en glycol et en hydrate de soude.

OXYDATION DU GLYCOL.

Action du noir de platine. — Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une goutte de glycol, la température s'élève immédiatement, des vapeurs blanches et répandant l'odeur de caramel se dégagent, le noir de platine rougit en quelques points, et le glycol disparaît en quelques instants, transformé en produits volatils parmi lesquels prédominent l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Cette action est tellement vive, qu'il est à peine permis de la qualifier d'oxydation lente.

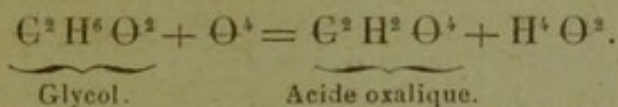
On parvient néanmoins à oxyder le glycol lentement,

sous l'influence du noir de platine, en opérant de la manière suivante : Dans un matras à fond plat, on dispose un mélange de noir de platine et d'éponge de platine. On y fait arriver un courant d'acide carbonique, et quand tout l'air est chassé, on introduit dans le ballon du glycol dissous dans 3 fois son volume d'eau, de manière à bien humecter le platine. Au moment du mélange, on observe encore un dégagement de chaleur; mais cette action est limitée; elle tient évidemment à cette circonstance que l'oxygène condensé par le noir de platine n'est pas déplacé ou n'est déplacé qu'incomplètement par l'acide carbonique (1). On engage ensuite dans le col du matras un tube droit, effilé et ouvert à son extrémité, et on abandonne l'appareil ainsi disposé à lui-même. L'air y pénètre peu à peu par diffusion, et l'oxydation du glycol s'accomplit lentement. Au bout de huit à dix jours, le contenu du matras est devenu fortement acide. On l'épuise avec de l'eau bouillante, on sature les liqueurs filtrées avec de la chaux, et on les évapore jusqu'à siccité. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution concentrée et ordinairement colorée du sel de chaux, on obtient un précipité qu'on exprime et qu'on redissout dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, la solution laisse déposer de petits cristaux mamelonnés, combinaison de chaux et d'acide glycolique. Pour les purifier, on les a précipités de nouveau par l'alcool et on a redissous le précipité dans l'eau bouillante. On trouvera plus loin l'analyse du sel ainsi purifié.

Action de l'acide nitrique sur le glycol. — Le glycol se dissout dans l'acide nitrique monohydraté, et le décompose énergiquement au bout de quelques instants. Des torrents de

(1) L'expérience suivante prouve qu'il en est ainsi. Ayant fait passer pendant longtemps un courant de gaz carbonique sur du noir de platine légèrement chauffé dans un large tube, j'ai introduit ce noir dans un ballon rempli d'acide carbonique, et j'y ai fait arriver par une tubulure de l'acide carbonique et par une autre du propylglycol étendu d'eau. Au moment du mélange il y a eu production de chaleur.

vapeurs rouges se dégagent, et, par le refroidissement de la liqueur, on obtient d'abondants cristaux d'acide oxalique. — Avec l'acide nitrique ordinaire, la réaction est un peu moins vive et s'établit plus lentement. On la détermine sur-le-champ en chauffant légèrement. J'ai constaté qu'indépendamment de l'acide oxalique il se forme, dans ces conditions, une certaine quantité d'acide glycolique; mais l'acide oxalique est le produit principal de la réaction. 3 grammes de glycol chauffés avec un excès d'acide nitrique faible ont donné 1^{gr},285 d'oxalate de chaux, correspondant à 0^{gr},903 d'acide oxalique sec. On comprend d'ailleurs que l'acide nitrique en excès puisse porter son action sur l'acide oxalique lui-même : le dégagement de l'acide carbonique a été constaté dans la réaction dont il s'agit. — L'acide oxalique se forme en vertu d'une oxydation plus avancée que celle qui donne naissance à l'acide glycolique :



On peut modérer l'action de l'acide nitrique sur le glycol en disposant les choses comme il suit : Au fond d'un large tube ou d'une éprouvette étroite, on introduit du glycol dissous dans 2 fois son volume d'eau; on y fait arriver ensuite, à l'aide d'un entonnoir étiré en pointe et plongeant jusqu'au fond de l'éprouvette, d'abord une couche d'eau, et puis une couche d'acide nitrique ordinaire, égale à celle qu'occupe dans le tube le glycol étendu.

On retire ensuite l'entonnoir avec précaution, de manière à ne pas mêler les différentes couches, et on abandonne l'éprouvette à elle-même pendant huit jours. Le mélange se fait peu à peu par diffusion. Dès que l'acide nitrique étendu arrive au contact du glycol, une coloration bleue se manifeste dans cette partie du liquide, et de petites bulles de gaz commencent à se dégager. Recueillis

sur le mercure, ces gaz sont incolores; on y constate facilement la présence de l'acide carbonique et celle du bioxyde d'azote. L'action se propage peu à peu dans les couches supérieures du liquide: elle est terminée lorsque tout dégagement de gaz a cessé. On évapore le liquide acide dans le vide sec au-dessus d'un vase renfermant de la chaux caustique. Au bout de quelques jours il s'est transformé en un sirop épais dans lequel on remarque quelques cristaux d'acide oxalique. On délaye ce sirop dans l'eau, on sature par la chaux, on filtre, on évapore au bain-marie et on ajoute de l'alcool absolu au liquide concentré. Il se forme un dépôt abondant de glycolate de chaux que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. Ce sel renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd à 100 degrés. 0^{gr},870 en ont perdu 0,194, soit 22,3 pour 100.

Le sel sec a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0^{gr},3155, brûlés avec du chromate de plomb, ont donné 0,287 d'acide carbonique et 0,100 d'eau.

II. 0^{gr},434 ont donné 0,398 d'acide carbonique et 0,133 d'eau.

III. 0^{gr},217 ont donné 0,1525 de sulfate de chaux.

Je donne ici les résultats de l'analyse du glycolate de chaux obtenu par l'action du noir de platine sur le glycol (page 18).

IV. 0^{gr},371 du sel sec ont donné 0,343 d'acide carbonique et 0,112 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie
	Glycolate de chaux par l'acide nitrique.		Glycol. de chaux par le noir de platine.		
	I.	II.			
Carbone. . . .	24,80	25,00	25,21	C ² . . .	25,26
Hydrogène..	3,52	3,40	3,35	H ³ . . .	3,15
Calcium. . . .	20,53	"	"	Ca. . .	21,05
Oxygène. . . .	"	"	"	O ³ . . .	50,54
					100,00

Une solution concentrée et chaude de ce glycolate de chaux a été mêlée avec une solution concentrée de nitrate d'argent. La liqueur a légèrement bruni, et par le refroidissement elle a laissé déposer des paillettes presque incolores de glycolate d'argent dont voici l'analyse :

0^{gr},534 de matière ont donné 0,259 d'acide carbonique et 0,081 d'eau.

En centièmes :

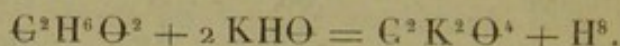
	Expérience.		Théorie.
Carbone	13,22	C ³	13,12
Hydrogène	1,68	H ³	1,63
Argent	"	Ag	59,01
Oxygène	"	O ³	26,24
			<hr/> 100,00

Quelques grammes de ce glycolate d'argent ont été décomposés par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée a été évaporée dans le vide. Au bout de quelques jours la solution sirupeuse s'est prise en une masse de cristaux lamellaires. Ces cristaux constituent l'acide glycolique pur (1).

Action de l'hydrate de potasse sur le glycol. — A 5 grammes de glycol pur on a ajouté peu à peu 8 grammes d'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé. Le mélange a été chauffé au bain d'huile vers 250 degrés, dans un ballon surmonté d'un tube de dégagement. La matière s'est boursouflée sans noircir, et a laissé dégager en abondance du gaz hydrogène pur. On en a recueilli 4325 centimètres cubes à 0,768 et à 19 degrés. Le résidu renferme une quantité très-notable d'oxalate de potasse, avec une petite quantité de carbonate et peut-être de glycolate. Redissous dans l'eau, il a donné une solution colorée qui a été neutralisée par l'acide nitrique. Une petite portion de la liqueur neutre a été précipitée par un excès de nitrate d'argent. On a obtenu

(1) Voir à cet égard le Mémoire de M. Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 286, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome LIII, page 496.

de l'oxalate d'argent; la liqueur filtrée ayant été chauffée, on a observé une réduction du sel d'argent qu'elle tenait encore en dissolution. Le reste de la liqueur renfermant l'oxalate de potasse a été décomposé par l'acétate de plomb. L'oxalate précipité a été lavé, délayé dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On a recueilli quelques grammes d'acide oxalique. Il résulte de ce qui précède que la potasse exerce sur le glycol une action oxydante énergique. L'acide oxalique prédomine de beaucoup parmi les produits de cette oxydation, qui est représentée par l'équation suivante :

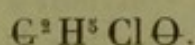


Cette équation rend compte de l'énorme quantité d'hydrogène qui a été recueilli dans l'expérience précédente.

Action de l'acide chlorhydrique sur le glycol. — Du glycol saturé de gaz chlorhydrique a été chauffé au bain-marie dans un tube fermé. Au bout de vingt-quatre heures on a ouvert le tube; l'acide chlorhydrique avait disparu. Le liquide a été saturé de nouveau par ce gaz, et on a chauffé une seconde fois. Le même traitement ayant été répété une troisième fois, le liquide émettait des vapeurs d'acide chlorhydrique. On a jugé alors l'action terminée et on a soumis le produit à la distillation fractionnée. Un peu d'eau chargée d'acide chlorhydrique a passé d'abord, mais bientôt le thermomètre s'est élevé à 110 degrés, s'est maintenu pendant quelque temps entre 110 degrés et 114, et a fini par monter à 130 degrés. Vers 140 tout avait passé à la distillation. Il ne restait donc plus de glycol.

Le produit qui avait passé de 110 à 114, quoique abondant, n'était pas pur; il était acide et renfermait encore de l'eau. Après plusieurs distillations fractionnées, le point d'ébullition des liquides qui avaient passé au-dessus de 114 degrés s'est rapproché de 130 degrés, et on a fini par obtenir un liquide dont le point d'ébullition s'est maintenu à 128 degrés environ. Ce liquide était incolore, neutre au goût, soluble en toutes proportions dans l'eau. Exposé

dans la flamme d'une lampe, il la colorait en vert en brûlant lui-même. Il a donné à l'analyse des résultats qui conduisent à la formule

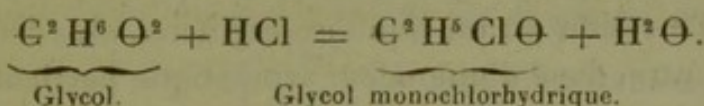


0^{gr},262 du produit bouillant à 128 degrés ont donné 0,155 d'eau et 0,285 d'acide carbonique.

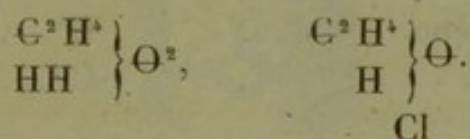
En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	29,66	C^2 . . .	29,82
Hydrogène . . .	6,56	H^5 . . .	6,21
Chlore.	»	Cl . . .	44,09
Oxygène.	»	Θ . . .	19,88
			<hr/> 100,00

Ce produit résulte évidemment de l'action d'un seul équivalent d'acide chlorhydrique sur 1 équivalent de glycol, et se forme en vertu de la réaction suivante :



J'indiquerai plus loin la réaction de la potasse sur le glycol monochlorhydrique (monochlorhydrate d'oxyde d'éthylène), et je me réserve d'étudier plus tard l'action que l'ammoniaque exerce sur ce composé. J'ajoute que le glycol monochlorhydrique représente du glycol dans lequel 1 équivalent de chlore est venu prendre la place du groupe HO . Les formules suivantes expriment ces relations :



Action du perchlorure de phosphore sur le glycol. — Le perchlorure de phosphore réagit avec une extrême énergie sur le glycol. Chaque fragment qu'on y projette disparaît immédiatement en faisant entendre un bruit analogue

à celui d'un fer rouge que l'on plonge dans l'eau. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Pour modérer la réaction, il convient d'entourer d'un mélange réfrigérant le vase qui contient le glycol. A mesure que l'on ajoute du perchlorure, le mélange s'épaissit, mais il finit par se liquéfier de nouveau lorsque la quantité de perchlorure atteint le rapport de 2 équivalents pour 1 équivalent de glycol. La réaction étant beaucoup moins vive à la fin de l'opération, il est nécessaire, pour la compléter, d'enlever le vase du mélange réfrigérant. Lorsqu'elle est achevée, on soumet à la distillation fractionnée le liquide limpide obtenu, et l'on recueille à part ce qui passe avant 100 degrés. Les portions qui distillent au-dessus de cette température constituent essentiellement du chloroxyde de phosphore. Les premières parties sont formées par un mélange de chloroxyde et de liqueur des Hollandais. On les agite avec de l'eau froide, qui décompose rapidement le chloroxyde. Le résidu est un liquide oléagineux, plus dense que l'eau, neutre, doué d'une odeur aromatique particulière et d'une saveur sucrée. Il a été déshydraté par le chlorure de calcium et distillé. La plus grande partie a passé vers 84 degrés.

0^{gr},3115 de ce liquide ont donné 0,120 d'eau et 0,277 d'acide carbonique.

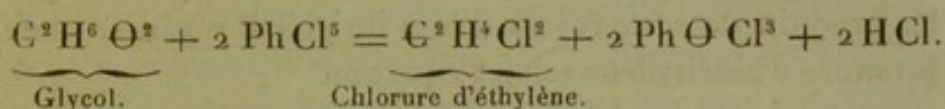
En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	24,24	C ² . . .	24,24
Hydrogène. . .	4,27	H ¹ . . .	4,04
Chlore.	»	Cl ² . . .	71,72
			<hr/> 100,00

On voit que le liquide analysé présente exactement la composition de la liqueur des Hollandais. Son identité avec le chlorure d'éthylène a d'ailleurs été vérifiée par l'action de la potasse alcoolique. Mêlé avec ce réactif et chauffé

doucement, il a été décomposé avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'un gaz combustible et brûlant avec une flamme éclairante et bordée de vert.

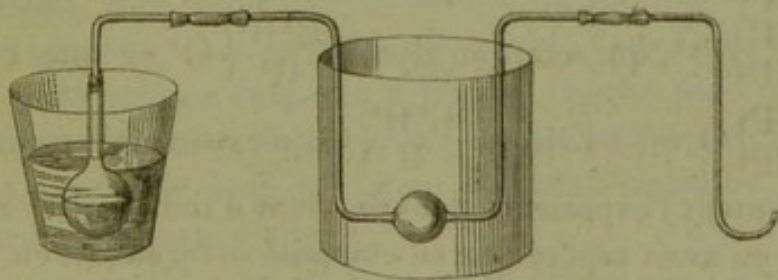
Il résulte de ce qui précède que par l'action du perchlorure de phosphore sur le glycol, il se forme de la liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène. Ce chlorure prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Les expériences suivantes ont été faites en vue de préparer l'éther du glycol. On sait, d'après les recherches de M. Williamson, que l'éther ordinaire se forme par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool sodé. On a tenté d'abord de réaliser, dans des circonstances analogues, la formation de l'éther du glycol.

Action du bromure d'éthylène sur le glycol disodé. —

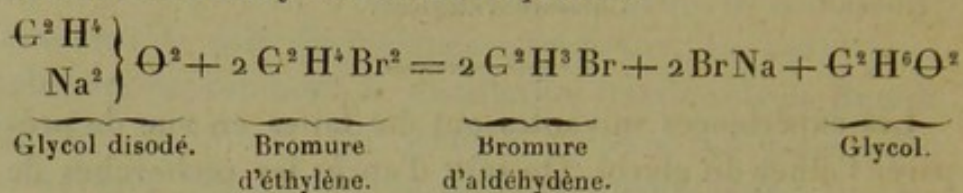
8^{gr},4 de glycol disodé $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{Na}^2 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$ ont été introduits dans un ballon avec 12 grammes de bromure d'éthylène. Le ballon a été mis en communication avec un récipient entouré d'un mélange réfrigérant et auquel était adapté un tube de dégagement propre à recueillir les gaz.



L'appareil étant ainsi disposé, on a chauffé le ballon au bain-marie pendant plusieurs heures. Il ne s'est dégagé que quelques bulles d'air. Dans le récipient s'est condensé un liquide très-volatil, inflammable, brûlant avec une flamme fuligineuse et avec dégagement de vapeurs d'acide brom-

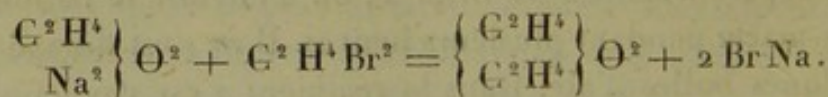
hydrique; ce liquide, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle, était du bromure d'aldéhydène, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$.

Le ballon renfermant le résidu ayant été chauffé au bain d'huile à 250 degrés, il a passé une petite quantité d'un liquide d'où l'on a retiré par la distillation 1^{er},5 de glycol pur régénéré. Ces faits indiquent que la moitié seulement du glycol sodé a été attaquée par le bromure d'éthylène et que les produits de cette réaction sont du glycol régénéré et du bromure d'aldéhydène selon l'équation



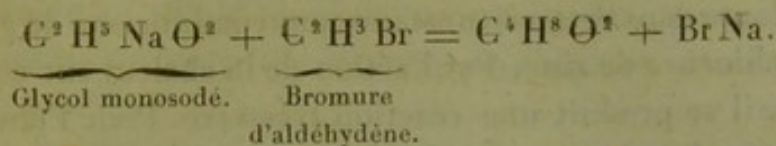
Pour prouver qu'il en est réellement ainsi, on a examiné le résidu solide contenu dans le ballon. Dissous dans l'eau, il s'est montré fortement alcalin, preuve évidente qu'il restait du glycol disodé. Il renfermait à l'état de bromure 4^{er},91 de brome, c'est-à-dire sensiblement la moitié du brome contenu dans les 12 grammes de bromure d'éthylène employés.

Cette expérience prouve qu'il est impossible, au moins dans les conditions où l'on a opéré, de substituer aux 2 équivalents de sodium du glycol disodé le radical diatomique C^2H^4 . Elle tend à démontrer que le composé $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \end{array} \right\} \text{O}^2$, qui serait au glycol $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \text{O}^2$ ce que l'éther $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{O}$ est à l'alcool $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$, n'existe réellement pas. En tentant l'expérience dont on vient d'indiquer les résultats, on avait espéré que ce composé se formerait en vertu de la réaction suivante :



Action du bromure d'aldéhydène sur le glycol monosodé. — On a voulu s'assurer si l'éther double dont il s'agit

se formerait par l'action du bromure d'aldéhyde sur le glycol monosodé, selon l'équation :



On a dissous 7 grammes de sodium dans 18 grammes de glycol, et on a ajouté au glycol monosodé formé 30 grammes de bromure d'aldéhyde. Le mélange a été chauffé pendant plusieurs heures, au bain-marie, dans un grand matras en verre très-épais (1). L'expérience terminée, on a plongé le matras dans un mélange réfrigérant et on en a cassé la pointe effilée. Un gaz violemment comprimé s'est dégagé avec une sorte d'explosion. On en a recueilli plusieurs éprouvettes et on l'a traité par le chlore. Il s'est formé des gouttelettes oléagineuses que la potasse alcoolique a décomposées avec dégagement d'un gaz inflammable et brûlant avec une flamme bordée de vert. D'après cela, il semble que le gaz qui a été ainsi traité était du gaz oléfiant.

Le matras a été chauffé ensuite au bain d'huile, graduellement jusqu'à 300 degrés. A une température élevée, il s'en est dégagé des vapeurs qui se sont condensées en un liquide épais et sucré. Ce liquide, dont on a recueilli 6 grammes, présentait exactement la composition du glycol. Le résidu était formé de bromure de sodium et d'une petite quantité d'un sel de soude soluble dans l'alcool. La solution alcoolique évaporée à siccité, reprise par l'eau et distillée avec quelques gouttes d'acide sulfurique, a donné un liquide acide doué de l'odeur de l'acide acétique, mais réduisant le nitrate d'argent.

Action du chlorure de zinc sur le glycol. — Le glycol dissout le chlorure de zinc anhydre abondamment et avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on abandonne le mélange à

(1) Un premier matras dans lequel on avait fait l'expérience avec 10 grammes de glycol, a sauté avec une violente explosion.

lui-même, on n'observe aucune réaction, si ce n'est que le liquide sirupeux se solidifie par le refroidissement. Il se forme sans doute dans cette circonstance une combinaison de glycol et de chlorure de zinc. Par l'action de la chaleur sur ce mélange, il se produit une réaction très-vive. Pour l'étudier, on a introduit 30 grammes de glycol dans un ballon spacieux et on a ajouté peu à peu 50 grammes de chlorure de zinc récemment fondu et pulvérisé. Le ballon, surmonté d'un tube recourbé à angle aigu, a été plongé dans un bain d'huile et chauffé graduellement jusqu'à 250 degrés. Le contenu s'est boursoufflé beaucoup et d'abondantes vapeurs se sont dégagées. On les a condensées dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Aucun gaz ne s'est dégagé. L'opération terminée, on a trouvé dans le ballon un résidu noirci, et dans le récipient deux liquides, une couche oléagineuse au-dessus d'un liquide aqueux. On les a séparés à l'aide d'un entonnoir. Le liquide aqueux renfermait deux produits en dissolution : de l'aldéhyde et un liquide volatil vers 70 ou 80 degrés. On l'a distillé en ayant soin de condenser les vapeurs dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant. On a arrêté la distillation lorsque le thermomètre a atteint 95 degrés. Le liquide distillé a été soumis à une seconde rectification. Il a commencé à bouillir à 22 degrés, et on n'a recueilli que ce qui a passé avant 40 degrés. Ce produit était un liquide incolore très-mobile, exhalant l'odeur caractéristique de l'aldéhyde. On l'a étendu de 3 fois son volume d'éther anhydre et on a dirigé dans le mélange un courant de gaz ammoniac. D'abondants cristaux d'aldéhyde-ammoniac se sont formés. On en a dissous une petite quantité dans l'eau, et on a ajouté à la solution quelques gouttes de nitrate d'argent. En chauffant doucement on a obtenu un miroir d'argent métallique.

Le liquide volatil au-dessus de 40 degrés qui était resté dans le ballon après la distillation de l'aldéhyde, a été traité par quelques fragments de chlorure de calcium sec, qui s'y

est dissous ; en même temps une couche étherée insoluble s'est formée à la surface de la solution aqueuse. On a séparé ce liquide à l'aide d'un petit entonnoir, et, après l'avoir déshydraté sur un petit fragment de chlorure de calcium, on l'a rectifié.

Il a passé d'abord un peu d'aldéhyde, mais le thermomètre s'est élevé rapidement à 70 degrés. Il n'est pas resté stationnaire à cette température, mais il a continué à monter jusqu'au delà de 100 degrés. On a recueilli un produit passant vers 80 degrés et un autre passant de 90 à 100 degrés. Le premier était doué d'une odeur très-pénétrante et d'une saveur remarquablement âcre et piquante. Il était miscible à l'eau en toutes proportions, et la solution réduisait instantanément le nitrate d'argent ammoniacal.

0^{gr}, 1525 de ce liquide ont donné 0, 131 d'eau et 0, 306 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.	54,7	54,5
Hydrogène. . . .	9,5	9,0
Oxygène.	"	36,5
		<hr/> 100,0

D'après cette analyse, ce liquide serait isomérique avec l'aldéhyde. Le produit qui a passé entre 90 et 100 degrés renfermait

C	57,4
H.	9,6

Il est probablement identique au précédent dont il possède l'odeur, la saveur et la solubilité dans l'eau. Seulement il est mélangé d'une petite quantité des produits riches en carbone dont on trouve l'analyse à la page suivante. C'est ce mélange qui élève le point d'ébullition du liquide dont il s'agit. Quoi qu'il en soit, j'ai obtenu une quantité trop peu considérable du liquide volatil et âcre dont je viens de

donner l'analyse, pour pouvoir me prononcer sur sa nature. Il n'est pas impossible que ce soit l'homologue de l'alcool acrylique $C^3 H^6 O$.

Le liquide oléagineux dont il a été question plus haut et qui avait été séparé des produits aqueux formés en même temps que lui, n'était pas un produit homogène. Il a été distillé, mais son point d'ébullition s'est élevé presque uniformément de 100 à 250 degrés, et à cette température tout n'avait pas passé. Voulant me rendre compte d'une manière générale de la composition de ce liquide, j'ai soumis à l'analyse les portions qui avaient passé vers 200 degrés.

0^{sr},2615 ont donné 0,251 d'eau et 0,810 d'acide carbonique.

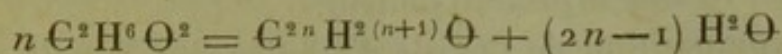
En centièmes :

Carbone.	84,4
Hydrogène	10,6
Oxygène.	5,0

On voit que ce produit est très-riche en carbone et qu'il ne contient presque pas d'oxygène. C'est peut-être un mélange d'hydrogènes carbonés avec quelque produit oxygéné. Dans tous les cas le carbone y prédomine par rapport à l'hydrogène, ce dont il est facile de s'assurer en divisant les nombres ci-dessus par les équivalents respectifs. Il doit en être ainsi. En effet, on peut regarder ce produit oléagineux comme résultant d'une déshydratation plus complète que celle qui donne naissance à l'aldéhyde. Le glycol contient 2 équivalents d'oxygène (1), qui en définitive peuvent être enlevés à l'état d'eau. En perdant 2 équivalents d'eau, il se transformerait en un hydrogène carboné $C^2 H^2$ qui n'existe probablement pas à l'état de liberté, et qui à l'état naissant se transforme par une véritable complication moléculaire en carbures d'hydrogène où le carbone prédomine. En ce qui concerne la formation de produits oxygénés, on peut s'en rendre compte en admettant que plusieurs équi-

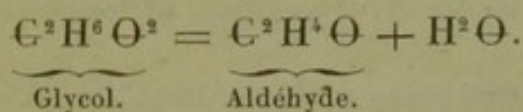
(1) $O = 16$.

valents de glycol subissent une déshydratation plus complète que celle qui donne naissance à l'aldéhyde, moins complète que celle qui donne naissance à des hydrogènes carbonés. Ainsi, on peut avoir :



ou d'autres réactions analogues à celle-ci.

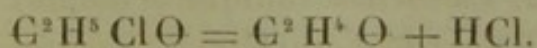
Dans tous les cas, le chlorure de zinc agit en sollicitant la formation de l'eau. En enlevant au glycol 2 équivalents d'eau, il le convertit en aldéhyde :



Je dois ajouter que le chlorure d'antimoine SbCl^3 se dissout en abondance dans le glycol. Lorsqu'on soumet le mélange à la distillation, il passe des vapeurs d'acide chlorhydrique et un liquide acide auquel vient se mêler du chlorure d'antimoine ; le résidu noircit considérablement. Dans cette réaction, beaucoup moins nette que celle que détermine le chlorure de zinc, je n'ai pas observé la formation de l'aldéhyde.

ÉTHERS DU GLYCOL.

Oxyde d'éthylène. — Le glycol monochlorhydrique est instantanément décomposé par une solution aqueuse de potasse avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'un gaz et plutôt d'une vapeur inflammable et brûlant à la manière du gaz oléfiant lui-même. Ce corps est l'oxyde d'éthylène. Sa formation dans la réaction de la potasse sur le glycol monochlorhydrique s'explique aisément. En perdant les éléments de l'acide chlorhydrique, cette combinaison chlorée se transforme en oxyde d'éthylène :



Ce produit se dégage instantanément et en abondance,

lorsqu'on ajoute, par petites portions, une solution de potasse à du glycol monochlorhydrique. On le condense dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant et renfermant quelques fragments de chlorure de calcium sur lesquels on rectifie le produit obtenu.

La composition de l'oxyde d'éthylène est donnée par les analyses suivantes :

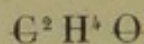
I. 0^{gr},3665 de matière ont donné 0,307 d'eau et 0,731 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},307 de matière ont donné 0,249 d'eau et 0,616 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone	54,39	54,71	C ² . .	54,54
Hydrogène . .	9,29	9,00	H ⁴ . .	9,09
Oxygène	»	»	O . . .	36,37
				<hr/> 100,00

Ces nombres conduisent à la formule



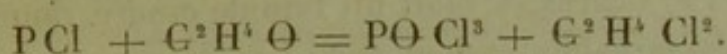
qui a été vérifiée par la détermination de la densité de vapeur de la substance. Voici les données de cette expérience, qui a été faite d'après la méthode de Gay-Lussac :

Poids de la substance	0 ^{gr} ,165,
Baromètre	0 ^m ,746,
Différ. du niveau du mercure . .	0 ^m ,135,
Température du bain	73°,
Volume à 73 degrés	141 ^{cc} ,5.

On en déduit pour la densité de vapeur cherchée le nombre 1,422. La théorie indique le nombre 1,52.

On voit que l'oxyde d'éthylène est isomérique avec l'aldéhyde. Il s'en distingue par quelques-unes de ses pro-

priétés ; il s'en rapproche par d'autres (1). Sous la pression de 0^m,7465, il bout à + 13°,5 ; l'aldéhyde bout à 21 degrés. Comme l'aldéhyde, l'oxyde d'éthylène se dissout en toutes proportions dans l'eau et réduit le nitrate d'argent. Mélangé avec l'éther ammoniacal, il ne forme pas ces cristaux bien connus qui caractérisent l'aldéhyde. Le perchlorure de phosphore l'attaque avec une grande violence et le convertit en chlorure d'éthylène en même temps qu'il se forme du chloroxyde :



Le chlorure $C^2H^4 Cl^2$, obtenu dans cette réaction, possède le point d'ébullition 84 degrés, et la composition de la liqueur des Hollandais.

J'attache quelque poids à cette expérience : elle prouve, selon moi, que l'oxyde d'éthylène peut régénérer les combinaisons du glycol et au besoin le glycol lui-même. Cet oxyde représente le vrai éther ou, si l'on veut, l'anhydride du glycol.

Action de l'iodure d'éthyle sur le glycol sodé; éthylglycol. — On a dissous dans 12 grammes de glycol 4^{gr},5 de sodium et à la masse blanche obtenue renfermant du glycol monosodé $C^2H^5 Na O^2$, on a ajouté 27 grammes d'iodure d'éthyle, et on a chauffé au bain-marie dans un ballon surmonté d'un tube à boule qui permettait aux vapeurs dégagées de se condenser, et au produit condensé de refluer dans le ballon. — Au bout de quelques heures, la réaction était terminée. On a plongé le ballon dans un bain

(1) Lorsqu'on dirige la vapeur de l'oxyde d'éthylène dans une solution refroidie de bisulfite de soude, celle-ci se prend en une masse de cristaux. Mais ces cristaux ne constituent pas une combinaison d'oxyde d'éthylène et de bisulfite, ainsi que je l'avais annoncé. (*Comptes rendus*, tome XLVIII, page 102.) Au restè, je décrirai dans un Mémoire spécial les propriétés remarquables de l'oxyde d'éthylène et de ses homologues.

d'huile qu'on a chauffé graduellement jusqu'à 250 degrés. On a recueilli, dans un récipient bien refroidi, 10 grammes d'un liquide limpide et étheré; dans le ballon il est resté un résidu pesant 29 grammes et formé par de l'iodure de sodium (la quantité calculée est 26^{gr},9). Le liquide étheré a été soumis à la distillation; l'ébullition a commencé à 110 degrés; le thermomètre est monté rapidement à 120 degrés, et la plus grande partie du liquide a passé entre 125 et 135 degrés. — Redistillé, ce dernier produit a passé en entier vers 127 degrés. C'était un liquide étheré, doué d'une odeur très-agréable, et dont voici l'analyse :

0^{gr},359 de matière ont donné 0,375 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

Dans une autre opération, où l'on a employé 6 grammes de glycol et 2^{gr},2 de sodium, on a séparé par la distillation fractionnée un liquide bouillant vers 135 degrés. En voici l'analyse :

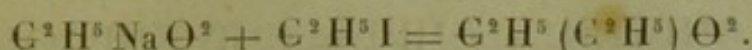
0^{gr},2995 de matière ont donné 0,310 d'eau et 0,603 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	I. 127°	II. 135°	$C^4H^{10}O^2$	$C^6H^{14}O^2$
Carbone. . .	57,35	54,90	53,33	61,01
Hydrogène. .	11,59	11,18	11,11	11,86

On voit par ces nombres que le liquide analysé était un mélange d'éthylglycol $C^4H^{10}O^2$ et de diéthylglycol $C^6H^{14}O^2$. L'éthylglycol prédomine de beaucoup dans celui dont le point d'ébullition était situé vers 135 degrés. Ce produit s'est évidemment formé par la substitution d'un équivalent d'éthyle à l'équivalent de sodium du glycol,

selon l'équation :



Il est mêlé de diéthylglycol par la raison que, dans l'action du sodium sur le glycol, il se forme toujours une certaine quantité de glycol disodé $\text{C}^2\text{H}^5\text{Na}^2\Theta^2$, indépendamment du glycol monosodé. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faudrait opérer sur de grandes quantités et séparer les deux éthylglycols par la distillation fractionnée. Je ferai remarquer d'ailleurs que le point d'ébullition du glycol mono-éthylé doit être situé au-dessus de celui du diéthylglycol, c'est-à-dire qu'il doit être intermédiaire entre les points d'ébullition du glycol (197 degrés) et du diéthylglycol (123 degrés).

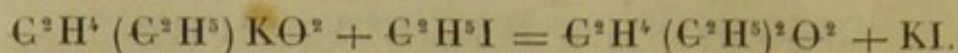
Quoi qu'il en soit, pour s'assurer que le liquide bouillant à 127 degrés était vraiment un mélange d'éthylglycol et de diéthylglycol, on en a pris la densité de vapeur. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.	0 ^{gr} ,247,
Température du bain. . . .	198 ^o ,
Températ. de la balance. .	18 ^o ,
Baromètre.	0 ^m ,7669,
Capacité.	175 ^{cc} ,
Air restant.	1 ^{cc} .

On en déduit, pour la densité de vapeur cherchée, le nombre 3,418, intermédiaire entre 3,116, densité théorique de l'éthylglycol, et 4,085, densité théorique du diéthylglycol.

Diéthylglycol. — A 7^{gr},5 du liquide éthéré renfermant l'éthylglycol, on a ajouté, par petits fragments, 2 grammes de potassium. Ce métal a vivement attaqué l'éthylglycol en dégageant de l'hydrogène : on a obtenu une masse solide, blanche, renfermant $\text{C}^2\text{H}^5(\text{C}^2\text{H}^5)\text{K}\Theta^2$, à laquelle on a ajouté 8 grammes d'iodure d'éthyle. La réaction a été immédiate, et il s'est formé du diéthylglycol et de l'iodure de potas-

sium selon l'équation :



Par la distillation, on a obtenu 9 grammes d'un liquide étheré qui a été traité de nouveau par un globule de potassium et par quelques gouttes d'éther iodhydrique. En dernier lieu, il a été rectifié sur un excès de potassium.

On a obtenu ainsi un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur étherée fort agréable. C'est le diéthylglycol dont la composition a été établie par les analyses suivantes :

I. 0^{gr},272 de matière ont donné 0,295 d'eau et 0,609 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},275 d'un produit provenant d'une autre opération ont donné 0,305 d'eau et 0,617 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone . . .	61,06	61,18	C ⁶ . . .	61,01
Hydrogène . .	12,03	12,31	H ¹⁴ . . .	11,86
Oxygène . . .	»	»	O ² . . .	27,13
				<hr/> 100,00

Le diéthylglycol bout à 123°,5 à 0^m,7588. Ce point d'ébullition le distingue de son isomère, l'acétal, qui bout à 104 degrés. Sa densité à 0° est de 0,7993; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,095. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon . . .	0 ^{gr} ,538,
Température du bain	212°,
Température de la balance . . .	16°,5,
Baromètre	0 ^m ,761,
Capacité	312 ^{cc} ,
Air restant	4 ^{cc} .

La densité théorique est de 4,085 pour une condensation en 2 volumes.

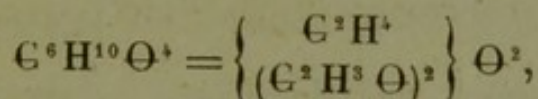
ÉTHERS COMPOSÉS DU GLYCOL.

Glycol diacétique. — La préparation de ce produit a été décrite en détail pages 9-10. On le purifie par la distillation fractionnée en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 180 degrés.

A l'état de pureté, le glycol diacétique est un liquide incolore, neutre, doué d'une légère odeur acétique, surtout lorsqu'il est chaud. Sa densité à 0 degré est de 1,128. Il bout de 186 à 187 degrés.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Versé dans une petite quantité d'eau, il forme au fond de ce liquide une couche oléagineuse. Il se dissout dans 7 fois son volume d'eau à 22 degrés. Le chlorure de calcium le sépare de cette dissolution.

Sa composition est exprimée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},377 de matière ont donné 0,248 d'eau et 0,6715 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},5215 de matière ont donné 0,341 d'eau et 0,928 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},395 de matière ont donné 0,262 d'eau et 0,705 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II	III.		
Carbone. . . .	48,58	48,52	48,67	C ⁶ . . .	49,31
Hydrogène. . .	7,30	7,25	7,36	H ¹⁰ . .	6,84
Oxygène. . . .	"	"	"	Θ ⁴ . .	43,85
					<hr/> 100,00

1^{gr},298 du produit analysé ont été introduits dans un tube W.

avec un excès d'hydrate de baryte; le tube, fermé à la lampe, a été chauffé au bain-marie pendant douze heures, puis à 120 degrés pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on a laissé refroidir, on a saturé le liquide barytique par l'acide carbonique, on a porté à l'ébullition, et, après avoir filtré, on a précipité par l'acide sulfurique. On a recueilli ainsi 1^{er},850 de sulfate de baryte. Cette quantité correspond à 1,8 équivalent d'acide acétique pour 1 équivalent de la combinaison analysée. Le chiffre 1,8 est assez rapproché de 2 pour qu'on puisse admettre que cette combinaison était formée par du glycol diacétique auquel était mêlée une pe-

tite quantité de glycol monoacétique $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta^2$. Les

nombres obtenus pour la densité de vapeur semblent indiquer encore que le glycol diacétique analysé n'était pas exempt de glycol monoacétique. Voici ces nombres :

Excès de poids du ballon	0 ^{er} ,337,
Température du bain	261 ^o ,
Température de la balance	22 ^o ,
Baromètre	759 ^{mm} ,5,
Capacité du ballon	173 ^{cc} ,
Air restant	0 ^{cc} ,3.

On en tire pour la densité de vapeur cherchée le nombre 4,744. La densité de vapeur théorique du glycol diacétique est de 5,051. La densité de vapeur théorique du glycol monoacétique est de 3,601.

Glycol dibutyrique. — On a chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie une pâte formée par 90 grammes de butyrate d'argent, 48 grammes de bromure d'éthylène, et une quantité suffisante d'acide butyrique. On a épuisé par l'éther le produit de la réaction, on a filtré et on a distillé. L'éther a distillé d'abord, puis l'acide butyrique libre; enfin le point d'ébullition s'est élevé au-dessus de 200 degrés.

Entre 230 et 241 degrés, la plus grande partie du liquide a passé. On en a obtenu une quantité notable, et il semble que la réaction du bromure d'éthylène sur le butyrate d'argent soit plus nette et plus facile que celle du même bromure sur l'acétate. On a soumis à l'analyse le produit qui avait passé de 239 à 241 degrés.

0^{gr},318 de matière ont donné 0,263 d'eau et 0,689 d'acide carbonique.

En centièmes :

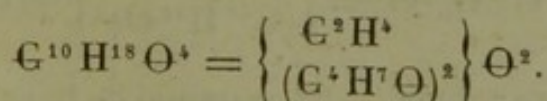
	Expérience.		Théorie.
Carbone.	59,03	C ¹⁰ . . .	59,40
Hydrogène. . . .	9,18	H ¹⁸ . . .	8,91
Oxygène.	»	O ⁴ . . .	31,69
			<hr/> 100,00

Pour doser la quantité d'acide butyrique que renfermait le produit analysé, on a fait les essais suivants :

0^{gr},535 du produit bouillant vers 240 degrés ont été chauffés au bain-marie dans un tube fermé avec une solution titrée de baryte. L'acide butyrique a neutralisé une quantité de baryte correspondant à 0^{gr},246 d'acide sulfurique monohydraté. Cette quantité équivaut à 0,442 d'acide butyrique. Un équivalent du glycol butyrique analysé renferme par conséquent 1,89, soit 2 équivalents d'acide butyrique.

0^{gr},310 du produit bouillant à 230 degrés traités comme le précédent, a neutralisé une quantité de baryte équivalant à 0^{gr},150 d'acide sulfurique monohydraté. Cette quantité correspond à 0,269 d'acide butyrique, ce qui donne pour 1 équivalent de la combinaison analysée 1,99, soit 2 équivalents d'acide butyrique.

Il résulte de ces analyses que la composition du glycol dibutyrique est représentée par la formule



C'est un liquide incolore, doué d'une odeur butyrique

assez prononcée et assez tenace lorsque la peau en est imprégnée. Sa densité à 0 degré est de 1,024. Complètement insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout vers 240 degrés et distille sans altération.

Glycol distéarique. — L'acide stéarique qui a été employé pour la préparation de ce composé était fusible à 70 degrés et renfermait

		$C^{18}H^{36}O^2$.
Carbone.	75,37	76,05
Hydrogène. . . .	12,81	12,67

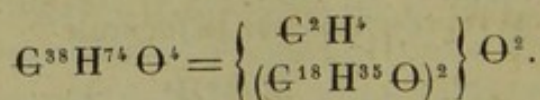
Il a été transformé en stéarate d'argent sur lequel on a fait réagir du bromure d'éthylène. Le produit de la réaction a été épuisé par l'éther; la solution étherée a été traitée par l'hydrate de chaux, filtrée et soumise à l'évaporation spontanée. Elle a laissé déposer de petits mamelons qui ont été comprimés entre des feuilles de papier. On a obtenu ainsi de petites paillettes brillantes, légères, fusibles à 76 degrés, et ressemblant beaucoup à la stéarine.

0^{gr},216 de cette matière ont donné 0,247 d'eau et 0,604 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	76,25	C^{38}	76,76
Hydrogène. . .	12,69	H^{74}	12,46
Oxygène. . . .	»	O^4	10,78
			<hr/> 100,00

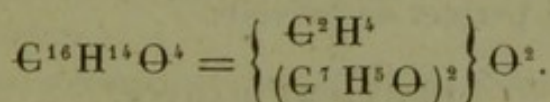
Cette analyse conduit à la formule



Glycol dibenzoïque. — 68 grammes de benzoate d'argent ont été mêlés avec 29 grammes de bromure d'éthylène, et

le mélange, introduit dans un ballon à long col, a été chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie. Le produit de la réaction a été repris par l'éther, la solution éthérée a été traitée par une petite quantité de chaux éteinte, filtrée et distillée au bain-marie. Le résidu s'est rempli de cristaux par le refroidissement. Ces cristaux ont été séparés de l'eau mère, pressés entre du papier et purifiés par plusieurs cristallisations dans l'éther.

Par l'évaporation spontanée ils se déposent de ce liquide en prismes rhomboïdaux droits, brillants et incolores. Ces cristaux fondent à 67 degrés; le liquide bout à une température supérieure au point d'ébullition du mercure, et distille sans altération. La potasse, même étendue, dédouble cette substance à chaud, en acide benzoïque et en glycol. 0^{gr},713 ont été ainsi saponifiés par la potasse pure; le liquide alcalin, exactement neutralisé par l'acide nitrique pur, a été précipité par le nitrate d'argent. On a recueilli 1^{gr},142 de benzoate d'argent. D'après cette expérience, 1 équivalent de la combinaison benzoïque a donné 1,9, soit 2 équivalents d'acide benzoïque, ainsi que l'exige la formule



Cette formule se déduit d'ailleurs de l'analyse suivante :

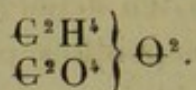
0^{gr},374 de matière ont donné 0,1805 d'eau et 0,976 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	71,16	C ¹⁶	71,11
Hydrogène. . .	5,35	H ¹⁴	5,18
Oxygène. . . .	»	O ⁴	23,71
			<hr/> 100,00

Glycol oxalique. — 100 grammes d'oxalate d'argent ont

été triturés avec 60 grammes de bromure d'éthylène, et le mélange a été chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction étant terminée, on a épuisé le résidu par l'éther, on a traité la liqueur éthérée par la chaux, on a filtré et on a distillé l'éther au bain-marie. Il est resté une petite quantité d'un liquide doué d'une saveur sucrée particulière, insoluble dans l'eau, bouillant à une température élevée, mais paraissant se décomposer par la distillation. Traité par l'ammoniaque, ce liquide a donné instantanément un abondant précipité d'oxamide. N'ayant eu aucun moyen de le purifier, je n'ai pas obtenu à l'analyse des résultats corrects. Je ne doute point cependant que le produit obtenu n'ait renfermé le glycol oxalique,



Je m'arrête dans cette description des combinaisons du glycol. Des recherches qui sont exécutées actuellement dans mon laboratoire vont faire connaître bientôt l'action des acides sur le glycol et l'existence de nombreux composés, éthers mixtes, combinaisons azotées, alcaloïdes, etc., que la théorie permet de prévoir.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPYLGLYCOL.

Préparation du propylglycol. — On prépare le propylglycol en faisant réagir le bromure de propylène $\text{C}^3\text{H}^6\text{Br}^2$ sur l'acétate d'argent, et en décomposant par un alcali le propylglycol acétique obtenu dans cette réaction. J'ai indiqué d'une manière détaillée la préparation du bromure de propylène (1). Pour 100 parties de bromure on prend 167 d'acétate d'argent sec, on ajoute au mélange une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour for-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome LI, page 86.

mer une bouillie épaisse, et on chauffe au bain-marie. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, on épuise par l'éther, on distille, on recueille séparément ce qui passe entre 140 et 200 degrés. C'est le propylglycol diacétique impur. Pour en retirer le propylglycol lui-même, on le saponifie par une solution concentrée et chaude de baryte caustique, en opérant comme on l'a indiqué plus haut (page 12).

Dans une opération où l'on avait traité 310 grammes de bromure de propylène par 540 grammes d'acétate d'argent, on a obtenu 200 grammes de produit passant entre 140 et 200 degrés, et 45 grammes de propylglycol pur.

Il est important de faire remarquer qu'il ne faut pas évaporer trop loin la solution d'acétate de baryte et de propylglycol avant de la traiter par l'alcool. On perdrait du propylglycol en poussant l'évaporation trop loin. En effet, les vapeurs de cette substance paraissent posséder à 100 degrés une plus grande tension que les vapeurs du glycol. Ce qui le prouve, c'est qu'en soumettant à l'évaporation spontanée le liquide aqueux qui distille entre 100 et 110 degrés avant le propylglycol, on en retire toujours une quantité assez notable de ce corps.

On peut aussi décomposer le glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec, comme on l'a indiqué en traitant de la préparation du glycol. Cependant j'emploie de préférence le procédé par la baryte.

Propriétés du propylglycol. — A l'état de pureté, le propylglycol est un liquide incolore, visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,051 à 0 degré, et de 1,038 à 23 degrés.

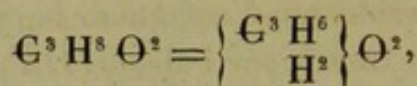
Il bout de 188 à 189 degrés, la boule et la tige du thermomètre étant baignés par la vapeur, et un fil de platine plongeant dans le liquide. Il distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,596. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids.	0,0885
Température du bain.	272°
Température de la balance.	18°,5
Baromètre.	0 ^m ,751
Capacité du ballon.	187 ^{cc}
Air restant.	0

La densité de vapeur théorique est de 2,631 pour une condensation en 2 volumes.

Le propylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Insoluble dans une petite quantité d'éther, il se dissout complètement dans 12 à 13 fois son volume de ce liquide.

Sa composition est exprimée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},333 de matière ont donné 0,320 d'eau et 0,578 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},341 de matière ont donné 0,332 d'eau et 0,586 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences,			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.	47,33	46,86	C ³ . . .	47,36
Hydrogène.	10,66	10,80	H ⁸ . . .	10,52
Oxygène.	»	»	O ² . . .	42,12
				<hr/> 100,00

Le sodium se dissout dans le propylglycol avec dégagement d'hydrogène.

Oxydation du propylglycol. — Lorsqu'on chauffe le propylglycol avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,302, une réaction très-vive se manifeste immédiatement; il se dégage des torrents de vapeurs rouges auxquelles vien-

nent se mélanger du bioxyde d'azote $\left(\frac{2}{3}\right)$, de l'azote $\left(\frac{1}{6}\right)$ et de l'acide carbonique $\left(\frac{1}{6}\right)$. Si l'on fait passer ces produits gazeux à travers un tube refroidi à -12 degrés, il s'y condense un liquide aqueux et acide dans lequel nagent quelques gouttelettes oléagineuses. La liqueur qui reste étant concentrée à une douce chaleur se prend par le refroidissement en une masse de cristaux d'acide oxalique. L'eau mère renferme de l'acide glycolique. Voici une analyse des cristaux obtenus et purifiés par une seconde cristallisation :

0^{gr},234, chauffés pendant deux heures à 105 degrés, ont perdu 0,0855 d'eau, soit 36,5 pour 100.

0^{gr},1485 de la matière sèche ont donné 0,043 d'eau et 0,151 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	27,72	C ²	26,66
Hydrogène.	3,21	H ²	2,22
Oxygène.	»	O ⁴	71,12
			<hr/> 100,00

On voit que les chiffres du carbone et de l'hydrogène sont un peu trop élevés dans cette analyse, ce qui semblerait indiquer qu'à l'acide oxalique était mélangé un acide plus riche en carbone, peut-être l'acide malonique de M. Desaignes. L'expérience suivante semblerait prouver qu'il en est ainsi. Du propylglycol a été oxydé par l'acide nitrique ; le produit de la réaction, évaporé à une douce chaleur, a été exactement neutralisé par la craie. On a obtenu un sel de chaux insoluble qui a été lavé et décomposé par l'acide sulfurique faible. La liqueur, neutralisée par l'ammoniaque, a été précipitée par le nitrate d'argent.

0^{gr},267 de ce sel d'argent ont donné 0,100 d'acide carbonique et 0,014 d'eau.

En centièmes :

	Expérience.	$\text{C}^2\text{Ag}^2\text{O}^4$.	$\text{C}^3\text{H}^2\text{Ag}^2\text{O}^4$.
Carbone.	10,18	7,89	11,32
Hydrogène.	0,58	0,00	0,63

La composition du sel d'argent analysé se rapproche davantage de la composition du malonate d'argent que de celle de l'oxalate. Ce produit pouvait être un mélange de malonate et d'une petite quantité d'oxalate d'argent. Cependant je m'abstiendrai de formuler une conclusion définitive à cet égard, les expériences n'ayant pas pu être répétées avec des quantités suffisantes de matière.

Lorsqu'on fait chauffer légèrement du propylglycol avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,148, la réaction est à peine moins énergique qu'avec l'acide plus concentré. Elle s'accomplit plus lentement et plus régulièrement lorsqu'on dispose l'acide et le propylglycol étendu d'eau par couches dans une éprouvette étroite, comme je l'ai indiqué en traitant de l'oxydation du glycol. Mais, encore dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique, et le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique. L'opération ayant été faite sur une quinzaine de grammes de propylglycol, on a évaporé dans une étuve le liquide acide obtenu. Il est resté un sirop épais que l'on a délayé dans l'eau et exactement saturé par la craie. La solution a été évaporée, puis précipitée par l'alcool. Il s'est formé un dépôt épais et abondant d'un sel de chaux qui a été dissous dans l'eau chaude, d'où il s'est déposé par le refroidissement des mamelons incolores offrant l'apparence du lactate de chaux. Ce sel était du glycolate de chaux, comme le montrent les analyses suivantes faites sur le sel séché à 120 degrés :

I. 0^{gr},3165 de matière ont donné 0,0985 d'eau et 0,296 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},322 de matière ont donné 0,094 d'eau et 0,298 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},254 de matière ont donné 0,179 de sulfate de chaux.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.	25,50	25,23	C ²	25,26
Hydrogène. . .	3,45	3,24	H ³	3,15
Calcium.	20,72	»	Ca. . . .	21,05
Oxygène.	»	»	O ³	50,54
				<hr/> 100,00

Ce glycolate de chaux ne diffère en rien de celui qui a été obtenu avec le glycol lui-même.

L'eau mère alcoolique, d'où le glycolate de chaux s'était déposé, a été évaporée à siccité et reprise par l'alcool absolu auquel on a ajouté une petite quantité d'hydrate de chaux. La solution alcoolique filtrée et évaporée dans le vide a laissé une matière visqueuse soluble dans l'eau. Je n'ai pas pu faire l'analyse de cette matière qui m'a semblé s'acidifier à l'air et qui constitue peut-être l'aldéhyde de l'acide glycolique.

Oxydation lente du propylglycol. — On dispose au fond d'un matras à fond plat un mélange de noir et d'éponge de platine. On chasse tout l'air du matras en y faisant arriver un courant de gaz carbonique. On verse ensuite rapidement, à l'aide d'un tube à entonnoir et pendant que le gaz passe encore, une solution de propylglycol dans 5 à 6 fois son volume d'eau, de manière à humecter uniformément le platine. On bouche ensuite le ballon à l'aide d'un bouchon dans lequel on engage un tube droit ouvert, et on l'abandonne à lui-même pendant huit à dix jours. L'air y pénétrant peu à peu par diffusion, l'oxydation du propylglycol s'accomplit lentement. On reconnaît les progrès de l'oxydation à l'acidité de plus en plus prononcée que prend le liquide imprégnant le platine. Quand on la juge terminée, on ajoute de l'eau chaude, on filtre, on lave le platine qui reste sur le filtre et on neutralise par la chaux les eaux acides filtrées. La solution du sel calcaire est évaporée pres-

que à siccité et le résidu est repris par l'alcool absolu. Il se forme un précipité de glycolate de chaux, tandis que du lactate reste en dissolution. La solution alcoolique est précipitée par un léger excès d'acide oxalique, puis filtrée; la liqueur acide, débarrassée de l'alcool par l'évaporation, est reprise par l'eau et neutralisée à chaud par l'hydrocarbonate de zinc. Par une concentration ménagée et par le refroidissement, elle donne des cristaux de lactate de zinc, dont voici l'analyse :

I. 0^{gr},617 de ce sel se sont effleuris peu à peu à l'air en perdant 0,106 d'eau. Cette perte correspond à 17 pour 100 d'eau.

II. 0^{gr},511 du sel effleuri ont perdu, par la dessiccation à 100 degrés, 0,096 d'eau. Cette perte correspond à 18,7 pour 100 d'eau.

III. 0^{gr},408 du sel sec ont donné 0,153 d'eau et 0,438 d'acide carbonique.

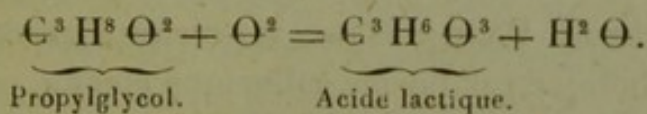
IV. 0^{gr},202 d'un sel provenant d'une autre préparation, et séché à 100 degrés comme le précédent, ont donné 0,078 d'eau et 0,216 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	III.	IV.		
Carbone.	29,27	29,16	C ³	29,50
Hydrogène. . .	4,16	4,28	H ⁵	4,09
Zinc.	»	»	Zn. . . .	27,04
Oxygène. . . .	»	»	O ³	39,37
				<hr/> 100,00

Le sel analysé était donc du lactate de zinc pur. Par son exposition à l'air, il s'était effleuri, circonstance que ne présente pas le lactate de zinc ordinaire qui renferme, comme on sait, $C^3H^5ZnO^3 + 3Aq$. Cette formule demande 18,12 pour 100 d'eau de cristallisation. C'est précisément cette quantité d'eau qu'a perdue le sel effleuri à l'air lorsqu'on l'a chauffé à 100 degrés. Je dois ajouter qu'un autre échantillon de ce sel, provenant d'une autre cristallisation,

ne s'est pas effleuré et n'a rien perdu par son exposition à l'air. Chauffé à 100 degrés, il a abandonné 18,1 pour 100 d'eau de cristallisation. Quoi qu'il en soit, 1 partie de ce sel a exigé pour se dissoudre 52 parties d'eau à 4 degrés. Il s'est dissous en petite quantité dans l'alcool bouillant, qui en a laissé déposer une partie par le refroidissement. On le voit, par l'ensemble de ses propriétés il se rapproche plutôt du lactate de zinc ordinaire que du sarcolactate. Cependant je ne puis pas me prononcer à cet égard d'une manière définitive, n'ayant eu à ma disposition que quelques grammes de ce lactate. L'opération qui le fournit est, en effet, des plus délicates. Je l'ai répétée à six reprises, je n'ai réussi que deux fois. Il arrive ordinairement que l'oxydation du propylglycol, sous l'influence du noir de platine, marche trop vite et va trop loin, et qu'à la place de l'acide lactique, il se forme de l'acide glycolique ou même de l'acide carbonique. Je pense qu'une bonne condition pour réussir, c'est d'opérer à une basse température. C'est au mois de janvier que j'ai obtenu les quelques grammes de lactate de zinc avec lesquelles j'ai exécuté presque toutes les analyses qui ont été indiquées ci-dessus (1). Quoi qu'il en soit, les expériences que je viens de décrire ne laissent aucun doute sur le fait de la formation de l'acide lactique par l'oxydation lente du propylglycol; cet acide prend naissance en vertu de la réaction suivante :

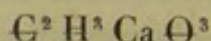


Lorsque l'oxydation lente du propylglycol s'accomplit d'une manière trop énergique, le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique. Le glycolate de chaux

(1) Une particularité que je dois faire remarquer, c'est qu'il s'est dissous une certaine quantité de platine et que la liqueur a pris une teinte brune toutes les fois qu'il s'est formé du lactate.

insoluble dans l'alcool se sépare avec la plus grande facilité du lactate. Je l'ai toujours obtenu coloré dans la réaction dont il s'agit, et il m'a semblé qu'il cristallisait plus difficilement que celui que l'on obtient en traitant le glycol ou le propylglycol par l'acide nitrique. Il est sans doute mélangé d'une petite quantité d'une matière étrangère.

0^{gr},2665 de ce glycolate purifié par deux précipitations par l'alcool ont donné 0,185 de sulfate de chaux. Le sel analysé renfermait par conséquent 20,4 pour 100 de calcium. La formule



exige 21,0 pour 100 de calcium.

Oxydation du propylglycol par l'hypermanganate de potasse. — A 10 grammes de propylglycol dissous dans 3 fois son volume d'eau, on a ajouté par petites portions une solution saturée et froide d'hypermanganate de potasse. Il s'est formé un précipité d'hydrate manganique et la liqueur s'est considérablement échauffée. On a refroidi le ballon en le plongeant dans l'eau froide et on a ajouté de l'hypermanganate tant qu'il s'est décoloré facilement. La liqueur filtrée était tout à fait incolore et assez fortement alcaline. On l'a évaporée presque à siccité au bain-marie, et on l'a reprise par l'alcool. Du carbonate de potasse est resté à l'état insoluble, et un autre sel s'est dissous dans l'alcool. Dans la pensée que ce sel était du lactate, on a voulu le convertir en sel de chaux. Pour cela, on a précipité exactement la liqueur alcoolique par l'acide sulfurique étendu, on a filtré, on a ajouté à la liqueur un excès d'hydrate de chaux délayé dans un peu d'eau, et on a filtré de nouveau. La solution, évaporée convenablement, a donné une masse cristalline confuse, tout à fait différente, par son aspect, du lactate de chaux. Ce sel, très-soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool faible, était précipité par l'alcool absolu de sa dissolution aqueuse concentrée, sous la forme d'une gelée

épaisse. C'était de l'acétate de chaux, comme le montrent les analyses suivantes :

I. 0^{gr},202 du sel desséché à 120 degrés ont donné 0,169 de sulfate de chaux.

II 0^{gr},2195 du sel précipité par l'alcool absolu et séché à 100 degrés ont donné 0,123 d'eau et 0,3345 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	29,77	C ²	30,38
Hydrogène.	4,60	H ³	3,79
Calcium.	24,60	Ca.	25,31
Oxygène.	»	O ²	40,52
			<hr/> 100,00

Le sel séché à 100 degrés retenait probablement une petite quantité d'eau; de là l'excès d'hydrogène et la légère perte de carbone; une portion de ce sel a été dissoute dans l'eau et décomposée par l'acide sulfurique. Le liquide ayant été distillé, on a recueilli de l'acide acétique. Cet acide est donc un des produits de l'oxydation du propylglycol sous l'influence de l'hypermanganate de potasse. Dans toutes ces oxydations, il est remarquable de voir avec quelle facilité deux atomes de carbone se détachent de la molécule de propylglycol, qui, en s'oxydant, montre une grande tendance à se transformer en des acides renfermant quatre molécules de carbone seulement, tels que les acides oxalique, glycolique, acétique. L'action de la potasse sur le propylglycol va nous donner un nouvel exemple de ce dédoublement moléculaire.

Action de la potasse et de la soude sur le propylglycol.

— 4 grammes de propylglycol ont été traités par 3 grammes d'hydrate de potasse; une portion de l'alcali s'est dissoute avec dégagement de chaleur. Le mélange ayant été chauffé au bain d'huile vers 250 degrés, une vive réaction

s'est manifestée. On a recueilli 1620 centimètres cubes d'hydrogène à 14 degrés et à $0^m,765$. Le gaz était pur. Dans une autre opération, 7 grammes de propylglycol ont été chauffés avec 3,5 d'hydrate de soude. On a recueilli 2340 centimètres cubes d'hydrogène à la température de 16 degrés et sous la pression de $0^m,773$.

Dans les deux opérations, il est resté dans le ballon une masse saline à peine colorée. On l'a traitée par l'alcool absolu qui a dissous : 1° l'excès de potasse ou de soude ; 2° une petite quantité d'un sel alcalin qui a été transformé en sel de chaux ; 3° une substance résineuse. La solution alcoolique a été décomposée aussi exactement que possible par l'acide sulfurique étendu, débarrassée par la filtration du sulfate insoluble dans l'alcool et neutralisée par l'hydrate de chaux. Après une nouvelle filtration, la liqueur a été évaporée avec précaution et reprise par l'eau ; il s'est précipité une substance d'apparence résineuse, et une petite quantité d'un sel de chaux est restée en dissolution. Après une nouvelle évaporation le résidu a été repris par l'alcool absolu et la solution alcoolique a été précipitée par l'éther. Il s'est formé un précipité blanc d'un sel de chaux qui a été desséché à 120 degrés.

$0^gr,104$ de ce sel ont donné $0,064$ de sulfate de chaux. Il renfermait donc 18,0 pour 100 de calcium. Le lactate de chaux en renferme 19,2 pour 100.

Bien que le sel analysé renfermât une quantité de calcium qui se rapproche sensiblement de celle que contient le lactate de chaux, et qu'il soit d'ailleurs soluble dans l'alcool absolu, comme ce sel, je ne puis pas affirmer qu'il y ait identité entre les deux substances. Le sel en question a refusé de cristalliser. Au reste, le fait est peu important, il ne s'agit ici que d'un produit secondaire de la réaction. Le produit principal est de l'acide oxalique qui se trouve en combinaison avec l'alcali, dans le résidu insoluble dans l'alcool ab-

solu. Une portion de ce résidu a été redissoute dans l'eau, exactement neutralisée par l'acide nitrique, et la solution a été précipitée par le nitrate d'argent. On a obtenu de l'oxalate d'argent facile à reconnaître à la décomposition instantanée et violente qu'il éprouve lorsqu'on le chauffe. Pour plus de sûreté, une certaine quantité de ce sel a été soumise à l'analyse.

0^{gr},622 de matière ont donné 0,018 d'eau et 0,195 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	8,54	C ³	7,76
Hydrogène. . .	0,32	0,00
Argent.	»	Ag ² . . .	71,05
Oxygène.	»	O ⁴	21,19
			<hr/> 100,00

Il résulte de ce qui précède que le propylglycol s'oxyde et se dédouble au contact de la potasse et à une haute température. Au lieu de former l'acide $C^3H^4O^4$, il ne donne en réalité que l'acide oxalique; l'excès de carbone que renferme le propylglycol se retrouve sans doute dans la matière résineuse que nous avons mentionnée.

Action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol. — A 6 grammes de propylglycol on a ajouté, par petites portions, 17 grammes de perchlorure de phosphore, en ayant soin de placer dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le propylglycol. Une réaction très-violente s'est manifestée à chaque addition de perchlorure; des torrents de gaz chlorhydrique se sont dégagés, et on a obtenu finalement un liquide jaune qui a été distillé. A 140 degrés le résidu s'est noirci et boursofflé. Le liquide qui avait passé à la distillation et qui renfermait une grande quantité de chloroxyde de phosphore a été décomposé par l'eau froide.

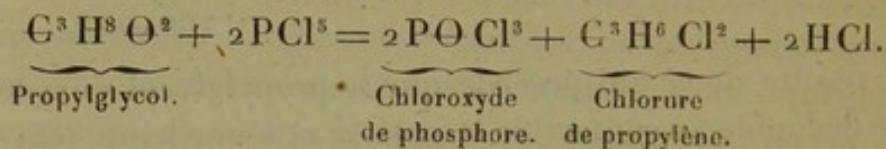
Il est resté une petite quantité d'un liquide étheré qui a été séché sur le chlorure de calcium et distillé. L'ébullition a commencé à 80 degrés, mais la plus grande partie a passé entre 90 et 100 degrés. Ce liquide était du chlorure de propylène, comme le prouve l'analyse suivante :

0^{gr}, 135 du produit qui avait distillé entre 90 et 100 degrés ont donné 0,070 d'eau et 0,159 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	32,11	C ³	31,85
Hydrogène. . .	5,75	H ⁶	5,31
Chlore	»	Cl ²	62,84
			<hr/> 100,00

L'action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol est exprimée par l'équation suivante :



Action du chlorure de zinc sur le propylglycol.— L'action du chlorure de zinc sur le propylglycol est analogue à celle que ce réactif exerce sur le glycol lui-même. L'opération a été faite sur 20 grammes de propylglycol et conduite comme on l'a indiqué page 28. On a trouvé dans le récipient un liquide formé de deux couches : une couche inférieure aqueuse et une couche oléagineuse très-abondante qui surnageait. On les a séparés à l'aide d'un entonnoir. Le liquide aqueux ne renfermait aucun produit volatil avant 100 degrés. Le chlorure de calcium, en s'y dissolvant, n'en a rien séparé. Le liquide oléagineux soumis à la distillation fractionnée a commencé à bouillir vers 50 degrés, et le point d'ébullition s'est élevé graduellement jusque vers 200 degrés ; à cette température tout n'avait pas encore passé. On a recueilli à part le liquide qui a distillé avant 65 degrés. Il

était limpide, très-mobile, et exhalait une forte odeur d'aldéhyde. En voici l'analyse :

0^{gr},165 de ce liquide ont donné 0,172 d'eau et 0,372 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	61,48	C ³	62,06
Hydrogène. . .	11,56	H ⁶	10,34
Oxygène. . . .	»	O. . . .	27,60
			<hr/> 100,00

Quoique cette analyse ne soit pas entièrement correcte, je crois pouvoir en conclure néanmoins que le liquide analysé était de l'aldéhyde propionique. J'attribue l'excès d'hydrogène à une petite quantité d'eau que le produit a pu entraîner à la distillation. Je n'ai pas analysé le liquide qui a passé entre 100 et 200 degrés, et qui avait sans doute une composition analogue à celui dont l'analyse est rapportée page 30.

Propylglycol diacétique. — La préparation de ce composé a déjà été décrite. On le purifie par des distillations fractionnées, dans lesquelles on recueille à part le liquide qui passe au-dessus de 180 degrés.

Le propylglycol diacétique est un liquide neutre, incolore et doué d'une légère odeur acétique, qui se manifeste surtout à chaud. Sa densité à 0 degré est de 1,109. Il bout à 186 degrés, sous la pression de 0^m,758.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Insoluble dans une petite quantité d'eau, il se dissout dans environ 10 fois son volume de ce liquide. La solution est neutre au goût et légèrement acide au papier.

Les alcalis saponifient le propylglycol diacétique avec la plus grande facilité. L'hydrate de potasse qu'on y projette à la température ordinaire le dédouble instantanément et avec un vif dégagement de chaleur en acétate et en propyl-

glycol. L'eau de baryte le décompose de la même manière.

0^{sr},438 de diacétate de propylglycol ont été enfermés dans un tube avec un excès d'eau de baryte, et le mélange a été chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures. La liqueur refroidie a été débarrassée par l'acide carbonique de l'excès de baryte qu'elle renfermait, chauffée à l'ébullition, filtrée et précipitée par l'acide sulfurique. On a obtenu ainsi 0,656 de sulfate de baryte, quantité qui correspond à 2,05, soit 2 équivalents d'acide acétique.

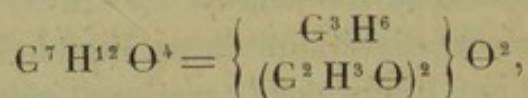
I. 0^{sr},3775 de matière ont donné 0,258 d'eau et 0,717 d'acide carbonique.

II. 0^{sr},3565 de matière ont donné 0,247 d'eau et 0,685 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.....	51,79	52,39	C ⁷	52,50
Hydrogène.....	7,58	7,69	H ¹²	7,50
Oxygène.....	"	"	O ⁴	40,00
				<hr/> 100,00

Ces nombres conduisent à la formule



d'ailleurs confirmée par les résultats de l'expérience indiquée ci-dessus, concernant l'action de la baryte sur le propylglycol diacétique.

TROISIÈME PARTIE.

BUTYLGLYCOL.

Dans un travail antérieur (1), j'ai démontré que, parmi les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome XLI, page 93.

par la chaleur, se trouvait une petite quantité de butylène, et qu'on pouvait extraire le bromure de butylène des résidus de la préparation du bromure de propylène. Ayant pu me procurer par ce procédé environ 200 grammes de bromure de butylène, j'ai fait servir ce corps à la préparation du butylglycol.

Voici l'analyse du bromure avec lequel j'ai opéré :

0^{gr},511 de matière ont donné 0,165 d'eau et 0,405 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	21,61	C ⁴	22,22
Hydrogène. . .	3,58	H ⁶	3,70
Brome.	»	Br ²	74,08
			<hr/> 100,00

Je vais décrire une des opérations qui ont été exécutées avec ce produit.

62 grammes de bromure de butylène ont été mélangés avec 100 grammes d'acétate d'argent et une certaine quantité d'acide acétique cristallisable; le mélange a été chauffé au bain-marie jusqu'à ce que tout l'argent fût transformé en bromure; la masse a été épuisée par l'éther après le refroidissement, et la solution éthérée a été soumise à la distillation fractionnée. On a recueilli 35 grammes d'un produit bouillant entre 140 et 210 degrés.

Ce produit a été traité dans un ballon par 14 grammes d'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé. Une vive réaction s'est manifestée à chaque addition de potasse, qui a été introduite lentement et par petites portions. Le ballon, muni d'un tube recourbé à angle aigu, a été plongé ensuite dans un bain d'huile, qui a été chauffé graduellement jusqu'à 250 degrés. Un liquide légèrement coloré en jaune a passé dans le récipient. Il renfermait du butylglycol et un excès de butylglycol acétique, la quantité de potasse

employée ayant été insuffisante pour opérer la décomposition complète de la combinaison acétique. On a ajouté à ce liquide, par petites portions, de l'hydrate de potasse en poudre et l'on a chauffé après chaque addition. On a continué jusqu'à ce qu'un excès de potasse se manifestât par une réaction franchement alcaline, et l'on a soumis ensuite le produit à une nouvelle distillation au bain d'huile. Le liquide distillé ayant été rectifié, le point d'ébullition s'est élevé rapidement à 180 degrés. On a recueilli à part ce qui a passé au-dessus de cette température : c'était du butylglycol pur. L'opération qu'on vient de décrire en a fourni environ 10 grammes, indépendamment de la quantité assez notable entraînée avec le produit aqueux qui a passé avant 180 degrés.

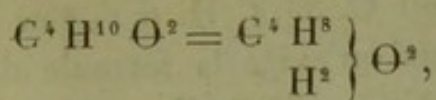
En ce qui concerne la préparation du butylglycol, je dois ajouter que le traitement par la potasse de la combinaison acétique est de beaucoup préférable au traitement par l'eau de baryte que j'ai décrit page 12. Les vapeurs de butylglycol paraissent posséder à 100 degrés une tension sensiblement plus considérable que les vapeurs de glycol, et se dissipent en grande partie avec la vapeur d'eau pendant l'évaporation.

Propriétés du butylglycol. — Le butylglycol est un liquide incolore, épais, sans odeur, doué d'une saveur à la fois douce et aromatique. Sa densité à 0 degré est de 1,048. Il bout de 183 à 184 degrés, la boule et la tige du thermomètre étant baignées par la vapeur. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,188. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.....	0,192,
Température du bain.....	246°,5,
Température de la balance.....	18°,
Baromètre.....	0 ^m ,7616,
Capacité.....	218 ^{cc} ,
Air restant.....	7 ^{cc} .

La densité de vapeur théorique est de 3,116, l'équivalent

correspondant à 2 volumes de vapeur. La composition du butylglycol est représentée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},315 de matière ont donné 0,323 d'eau et 0,614 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},2475 de matière ont donné 0,252 d'eau et 0,482 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone.	53,17	53,10	C ⁴	53,33
Hydrogène.	11,35	11,30	H ¹⁰ . . .	11,11
Oxygène.	»	»	O ²	35,56
				<hr/> 100,00

Le butylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa solubilité dans l'éther le distingue du glycol et même du propylglycol qui n'y est que peu soluble.

L'acide nitrique, même étendu, attaque le butylglycol avec une extrême énergie. Le liquide, évaporé à une douce chaleur, renferme de l'acide oxalique ; je n'ai pas pu y découvrir de l'acide succinique.

On a superposé, dans une éprouvette étroite, des couches d'acide nitrique faible et de butylglycol étendu ; le mélange et la réaction se sont opérés lentement. Le liquide acide a été évaporé, repris par l'eau et neutralisé par la craie. Il s'est formé un précipité qui a été recueilli. La liqueur filtrée a été évaporée et le résidu a été repris par l'alcool. La solution alcoolique a été précipitée par l'acide oxalique et filtrée. L'alcool ayant été chassé par l'évaporation, le résidu a été traité par l'eau, et la solution aqueuse a été neutralisée à chaud par l'hydrocarbonate de

zinc. Par une évaporation ménagée, il s'est déposé des cristaux d'un sel de zinc qui a été séché à 100 degrés et analysé. Il renfermait C. 34,4, H. 6,1. Ces nombres se rapprochent de ceux qu'exige la formule du butylactate de zinc $C^4H^7ZnO^3$ (C = 35,4, H. = 5,1).

Le sel de chaux, insoluble dans l'eau, qui a été mentionné plus haut, a été converti en sel d'argent. Ce sel d'argent renfermait

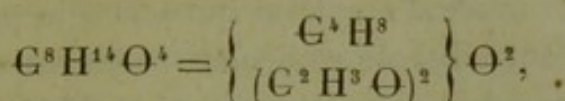
C.....	9,2
H.....	1,1

Le butylglycol est décomposé par la potasse et par la soude caustique avec dégagement d'hydrogène. Cette décomposition s'accomplit plus difficilement que celle du glycol par les mêmes agents.

Parmi les produits qui se forment dans cette décomposition, j'ai cru reconnaître la présence de l'acide oxalique; je n'y ai point trouvé d'acide succinique, ce qui ne doit point surprendre puisqu'on sait, d'après les recherches de MM. Liebig et Wöhler, que cet acide se dédouble et forme de l'acide oxalique lorsqu'on le fait chauffer avec un excès de potasse. Au surplus, je ne fais qu'indiquer ces réactions, qui n'ont pu être étudiées, on le comprend, avec des quantités suffisantes de matière.

Butylglycol diacétique. — Ce composé prend naissance par l'action du bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent; on le purifie par la distillation fractionnée en opérant sur le liquide acide et volatil au-dessus de 140 degrés, que l'on obtient dans la réaction dont il s'agit. On recueille à part ce qui passe au-dessus de 190 degrés. Il est bon de le rectifier sur de l'acétate d'argent sec et de le distiller de nouveau après cette rectification. On obtient ainsi un liquide oléagineux, incolore, sans odeur à froid, doué d'une légère odeur acétique à chaud. Ce liquide se dissout dans l'alcool et dans l'éther; il est insoluble dans l'eau. Les alcalis le dédoublent avec la plus grande facilité en butylglycol et en acide acétique. Il bout vers 200 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule



qui se déduit des analyses suivantes, faites sur des échantillons provenant de préparations différentes et bouillant de 190 à 200 degrés.

I. 0^{gr},301 de matière ont donné 0,244 d'eau et 0,604 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},4045 de matière ont donné 0,301 d'eau et 0,796 d'acide carbonique.

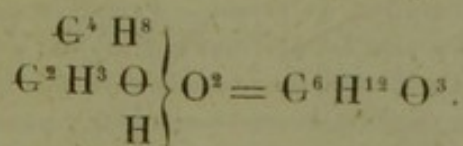
III. 0,315 d'un produit bouillant vers 200 degrés ont donné 0,245 d'eau et 0,634 d'acide carbonique.

IV. 0^{gr},325 d'un produit bouillant vers 200 degrés ont donné 0,237 d'eau et 0,647 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.					Théorie.
	I.	II.	III.	IV.		
Carbone.	54,72	53,66	54,88	54,28	C ⁸ ...	55,17
Hydrogène. . .	8,99	8,26	8,60	8,09	H ¹⁴ ...	8,04
Oxygène.	»	»	»	»	O ⁴ ...	36,79
						<hr/> 100,00

Peut-être le produit analysé renfermait-il indépendamment du butylglycol diacétique, plus ou moins de butylglycol monoacétique.



Cette formule exige

C.	54,54
H.	9,09

AMYLGLYCOL.

C'est le bromure d'amylène qui sert à la préparation de ce glycol. Pour obtenir ce bromure, on introduit dans un ballon à long col de l'amylène bien rectifié (1), on entoure le ballon d'un mélange réfrigérant, et on y verse, par petites portions, du brome. La combinaison s'opère avec une grande énergie. Chaque addition de brome détermine une sorte de bruissement. A la fin la réaction se modère et le liquide se décolore moins rapidement, lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité de brome. L'opération est terminée lorsque la coloration persiste. Cet effet se manifeste généralement avant qu'on ait ajouté une quantité de brome représentée par 2 équivalents pour 1 équivalent d'amylène. Le liquide bromé est rectifié. La plus grande partie passe entre 170 et 180 degrés; à cette haute température et au-dessus, il se dégage constamment des vapeurs d'acide bromhydrique provenant de la décomposition d'une portion du bromure qui reste (2). Je préfère, en conséquence, lorsqu'il s'agit de la préparation de l'amylglycol, soumettre le liquide bromé à une distillation partielle, jusqu'à ce que le

(1) Tous les chimistes qui ont préparé de l'amylène par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique savent, qu'à moins d'opérer sur de très-grandes quantités, il est impossible d'obtenir un produit à point d'ébullition constant. Cette circonstance tient sans doute à ce que, dans l'opération dont il s'agit, il se forme plusieurs hydrogènes carbonés très-volatils, et qu'il est difficile de séparer par la distillation fractionnée. Je suis porté à penser que l'hydrure d'amyle,

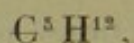
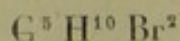


figure parmi ces hydrogènes carbonés.

(2) Dans une préparation de bromure d'amylène qui avait été faite en grand, on a recueilli à part les portions qui avaient passé à la distillation de 170 à 180 degrés et celles qui ont passé de 180 à 195 degrés. Les premières formaient un liquide incolore et contenaient 65,7 pour 100 de brome. Les dernières se sont condensées sous la forme d'un liquide légèrement brun et renfermant seulement 63,8 pour 100 de brome. La formule

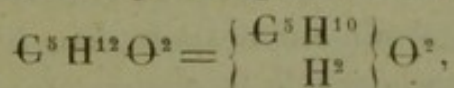


exige 69,5 pour 100 de brome.

thermomètre marque 160 degrés, et faire réagir le résidu, sans autre purification, sur l'acétate d'argent, en présence de l'acide acétique cristallisable. Cette réaction s'accomplit très-facilement à la température ordinaire, et en donnant lieu à un grand dégagement de chaleur. Ayant traité en détail de la préparation des glycols précédents, je crois inutile d'insister ici sur les opérations que nécessite la préparation de l'amylglycol. J'ajoute seulement que le liquide renfermant l'amylglycol acétique et bouillant au-dessus de 150 degrés, doit être décomposé avec précaution et lentement par l'hydrate de potasse sec. Le traitement par une solution concentrée de baryte ne donnerait que de mauvais résultats.

Propriétés de l'amylglycol. — L'amylglycol est un liquide parfaitement incolore, très-sirupeux, doué d'une saveur amère avec un arrière-goût aromatique. Lorsqu'on le refroidit à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il se prend en une masse solide, dure et transparente. Il ne possède pas le pouvoir rotatoire. Sa densité à 0 degré est de 0,987. Il bout à 177 degrés et distille sans altération.

Sa composition est exprimée par la formule



qui se déduit de l'analyse suivante :

0^{gr},3765 de matière ont donné 0,396 d'eau et 0,798 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	57,77	C ⁵	57,69
Hydrogène. . .	11,67	H ¹²	11,53
Oxygène. . . .	»	O ²	30,78.
			<hr/> 100,00

L'amylglycol est soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'il n'a pas été préparé

avec soin, il ne se dissout pas entièrement dans l'eau, mais laisse quelques gouttes oléagineuses. Cette impureté élève le point d'ébullition du produit.

L'amylglycol étendu d'eau s'acidifie à l'air et en présence du noir de platine. Cette oxydation, quoique lente, va très-loin et ne donne lieu qu'à une très-petite quantité d'un acide fixe, qui m'a paru être l'acide butylactique. Le produit principal de cette oxydation est l'acide carbonique. Il est remarquable de voir que l'oxydation lente des glycols, sous l'influence du noir de platine, est d'autant moins régulière que la molécule de ces corps est plus compliquée : le glycol se transforme facilement en acide glycolique en présence du noir de platine. La transformation du propylglycol en acide lactique, déjà plus difficile, ne s'accomplit que dans des conditions spéciales et que je ne peux pas préciser. Enfin l'oxydation lente de l'amylglycol ne donne lieu qu'à des quantités insignifiantes d'un acide fixe de la série lactique.

Oxydation de l'amylglycol par l'acide nitrique. — 14 grammes d'amylglycol ont été chauffés doucement avec un mélange de 30 grammes d'acide nitrique monohydraté et de 42 grammes d'eau. Une réaction très-vive s'est manifestée. Le liquide ayant été évaporé dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de la chaux, on a repris le résidu par l'eau et on a neutralisé par la baryte. La solution du sel de baryte a été évaporée. Ce sel ne cristallise pas, il se dissout dans l'eau en toutes proportions et assez facilement dans l'alcool faible ; l'alcool absolu ne le dissout pas ; l'éther le précipite de sa dissolution alcoolique.

Desséché à 120 degrés, il renferme $C^4 H^7 Ba O^3$. Cette formule se déduit des analyses suivantes :

0^{gr},404 de matière ont donné 0,275 de sulfate de baryte.

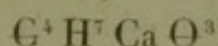
0^{gr},537 de matière ont donné 0,187 d'eau et 0,490 d'acide carbonique auxquels il faut ajouter 0,068 d'acide carbonique resté en combinaison avec la baryte.

E centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.	28,33	C^4	27,98
Hydrogène. . . .	3,86	H^7	4,08
Barium.	40,00	Ba. . . .	39,94
Oxygène.	»	Θ^3 . . .	28,00
			<hr/> 100,00

Le léger excès d'acide carbonique provient sans doute de cette circonstance, que le carbonate de baryte qui est resté dans le tube à combustion a laissé dégager une petite quantité d'acide carbonique. La formule $C^4H^7Ba\Theta^3$ représente le sel barytique d'un acide que je nommerai *butylactique*.

Le sel de chaux préparé avec l'acide séparé du sel de baryte est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer ce sel en mamelons. Le butylactate de chaux desséché à 120 degrés renferme 16 pour 100 de calcium (0,338 de matière ont donné 0,184 de sulfate de chaux). La formule



exige 16,2 pour 100 de calcium.

La plus grande partie de l'acide séparé du sel de baryte a été saturée à chaud par l'hydrocarbonate de zinc; la solution filtrée et évaporée modérément a laissé déposer des paillettes brillantes de butylactate de zinc. Ce sel se dissout dans 160 fois son poids d'eau à 15 degrés. Il est à peu près insoluble dans l'alcool. Inaltérable à l'air, il perd à 100 degrés, 11,9 pour 100 d'eau de cristallisation : une perte de 11,7 pour 100 correspondrait exactement à 2 équivalents d'eau.

I. 0^{gr},351 du sel cristallisé, séchés à 100 degrés, ont perdu 0,042 d'eau.

II. 0^{gr},309 du sel sec ont donné 0,142 d'eau et 0,393 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},453 du sel sec ont donné 0,2255 d'eau et 0,589 d'acide carbonique.

En centièmes :

	II.	III.		Théorie.
Carbone.	34,68	35,45	C ⁴	35,42
Hydrogène. . .	5,10	5,52	H ⁷	5,16
Zinc.	»	»	Zn.	23,98
Oxygène.	»	»	O ³	35,44
				<hr/> 100,00

Amylglycol diacétique. — L'amylglycol diacétique est un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau, bouillant au-dessus de 200 degrés, et qui se décompose facilement, au contact des alcalis, en acétate et en amylglycol. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0^{gr},336 d'un produit bouillant de 200 à 210 degrés ont donné 0,276 d'eau et 0,699 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},3705 d'un produit bouillant de 205 à 215 degrés ont donné 0,303 d'eau et 0,777 d'acide carbonique.

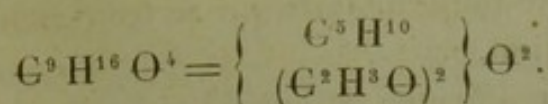
III. 0^{gr},332 d'un produit bouillant de 205 à 212 degrés ont donné 0,274 d'eau et 0,689 d'acide carbonique.

IV. 0^{gr},306 d'un produit redistillé sur de l'acétate d'argent et bouillant de 205 à 210 degrés ont donné 0,249 d'eau et 0,640 d'acide carbonique.

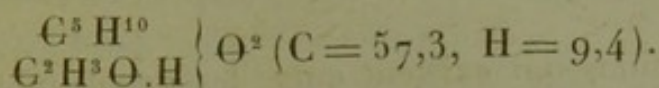
Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.					Théorie.
	I.	II.	III.	IV.		
Carbone.	56,73	57,18	56,59	57,03	C ⁹	57,44
Hydrogène. . .	9,23	9,06	9,15	9,02	H ¹⁶	8,51
Oxygène.	»	»	»	»	O ⁴	34,05
						<hr/> 100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule



Je crois cependant que le produit analysé renfermait de l'amylglycol monoacétique



Ce qui le prouve, c'est d'une part l'excès d'hydrogène que les analyses ont donné constamment, de l'autre les résultats des expériences suivantes, qui ont été faites pour déterminer la quantité d'acide acétique contenue dans une molécule d'amylglycol acétique.

0^{gr},337 du produit bouillant de 205 à 210 degrés, traités par un excès d'hydrate de baryte, selon la méthode indiquée page 38, ont donné 0,315 de sulfate de baryte.

Cette quantité de sulfate de baryte ne correspond qu'à 1,51 équivalent d'acide acétique.

QUATRIÈME PARTIE.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

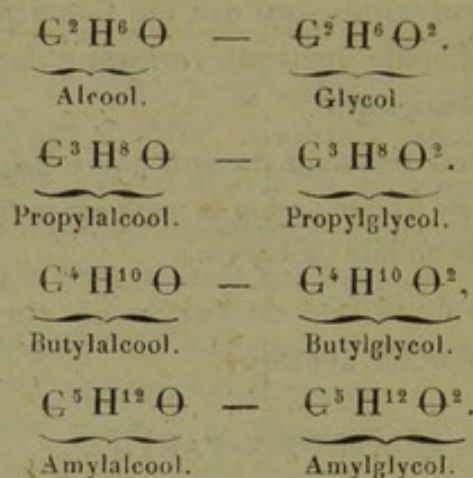
En résumant les faits que j'ai exposés dans les pages précédentes, j'essayerai d'y rattacher quelques considérations théoriques. Je m'efforcerai d'être bref; car, bien que j'attribue une haute valeur à la théorie, qui doit être le fondement et le but de toute science, je crois qu'avant tout il convient de laisser parler les faits, et qu'en chimie la théorie ne consiste que dans l'interprétation directe et judicieuse de ce que l'expérience nous enseigne. Jetons, en conséquence, un coup d'œil rapide sur les résultats précédemment indiqués, et montrons ce qu'ils peuvent présenter d'instructif au point de vue théorique.

L'existence du glycol ne constitue pas un fait isolé dans la science. D'une part, il a été généralisé par la découverte

des glycols supérieurs; d'autre part, il sert d'explication et de lien à une foule de faits qui se trouvaient disséminés sans coordination.

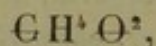
I. On peut affirmer aujourd'hui qu'à chaque alcool monoatomique correspond un glycol, sauf peut-être quelques exceptions que l'expérience nous indiquera par la suite (1).

Les relations qui existent entre les alcools monoatomiques et les glycols correspondants sont exprimées par les formules suivantes :

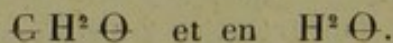


On voit que les glycols ne diffèrent dans leur composition des alcools que par 1 équivalent d'oxygène qu'ils renferment en plus.

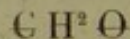
(1) Il est douteux qu'il existe un glycol méthylique. On sait que M. Bouterow n'a pas pu obtenir ce composé en traitant le méthylglycol diacétique par les alcalis. On comprend en effet que le composé



dans lequel l'hydrogène et l'oxygène prédominent trop par rapport au carbone, ait une grande tendance à se dédoubler en



Le groupe



peut se modifier de diverses manières en présence de la potasse.

II. On sait qu'il existe une certaine harmonie entre les propriétés physiques des alcools proprement dits, et qu'en particulier les points d'ébullition de ces composés, ainsi que ceux de leurs éthers, s'élèvent d'une manière assez régulière lorsqu'on compare, sous ce rapport, les termes d'une même série homologue (Hermann Kopp).

Les propriétés physiques des glycols montrent aussi une sorte de régularité, comme le fait voir le tableau suivant :

Tableau des propriétés physiques des glycols.

GLYCOLS.	COMPOSITION.	DENSITÉS à 0.	DENSITÉS DE VAPEUR		POINTS d'ébullition.
			calculées.	trouvées.	
Glycol.	$C^2H^6O^2$	1,125	2,146	2,164	197 à 197°,5
Propylglycol..	$C^3H^8O^2$	1,051	2,631	2,596	188 à 189°
Butylglycol...	$C^4H^{10}O^2$	1,048	3,116	3,188	183 à 184°
Amylglycol...	$C^5H^{12}O^2$	0,987	"	"	177°

Mais on remarque ici une curieuse exception à la loi des points d'ébullition. Tandis que pour les alcools monoatomiques et pour leurs éthers, les points d'ébullition s'élèvent assez régulièrement à mesure que l'équivalent augmente (1), nous les voyons s'abaisser, au contraire, pour les glycols. Je me contenterai de signaler une pareille irrégularité, qui semble prouver que la loi des points d'ébullition, telle qu'elle a été formulée par M. Hermann Kopp, ne s'applique qu'à un certain ordre de composés.

III. Si l'on considère, d'une manière générale, les propriétés des glycols, on est frappé de l'analogie qu'elles présentent avec celles des alcools.

(1) J'ai signalé il y a longtemps une autre exception à cette règle. L'éther méthylecyanurique bout à une température supérieure au point d'ébullition de l'éther cyanurique.

Les réactions les plus significatives à cet égard sont :

1°. L'action du noir de platine sur les glycols qui absorbent énergiquement l'oxygène de l'air dans ces conditions, en s'acidifiant, comme le font les alcools ordinaires ;

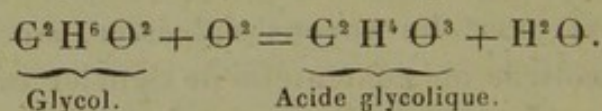
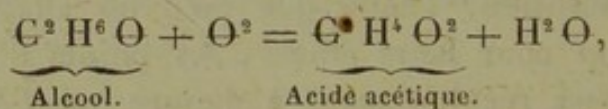
2°. La décomposition du glycol par l'hydrate de potasse : elle donne naissance à de l'acide oxalique, et il se dégage de l'hydrogène pur, comme on le remarque avec les alcools dans les mêmes circonstances ;

3°. L'action du sodium sur le glycol, qui se transforme en glycol sodé avec dégagement d'hydrogène, comme l'alcool se transforme en éthylate de soude avec dégagement d'hydrogène ;

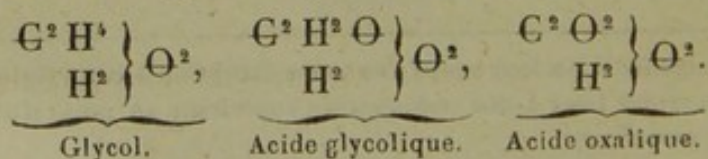
4°. La formation et l'existence de composés qui se rattachent aux glycols et qui correspondent évidemment aux éthers simples et aux éthers composés des alcools.

Développons ces divers points.

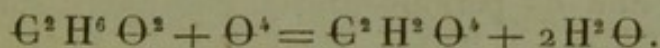
IV. En s'oxydant à l'air, sous l'influence du noir de platine, le glycol se transforme en acide glycolique, le propylglycol en acide lactique. Les acides appartenant à la série de l'acide glycolique sont donc au glycol ce que les acides gras volatils sont aux alcools. On a, en effet,



Lorsque l'oxydation est plus énergique, c'est l'acide oxalique qui se forme. Tel est le mode d'action de l'acide nitrique concentré ou de l'hydrate de potasse. Les relations que ces faits établissent entre le glycol et les acides qui s'y rattachent sont exprimées par les formules suivantes :



On pouvait espérer que les homologues de l'acide oxalique prendraient naissance par l'oxydation des glycols supérieurs : mais jusqu'ici je n'ai pu découvrir avec certitude ni l'acide malonique ni l'acide succinique parmi les produits d'oxydation de ces glycols. C'est l'acide oxalique qui figure à leur place. Par l'action de la potasse sur le glycol, cet acide se forme avec une telle abondance et en vertu d'une réaction si nette, que je n'hésite pas à le rattacher au glycol comme l'acide glycolique lui-même. Ces deux acides représentent, en quelque sorte, les deux degrés d'oxydation du glycol. Si ce corps absorbe 2 atomes d'oxygène pour se transformer en acide glycolique, il en absorbe 4 pour se convertir en acide oxalique.

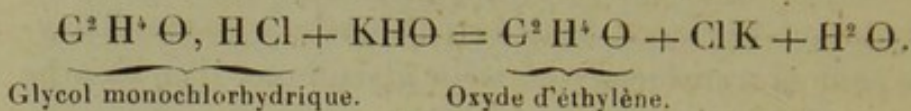
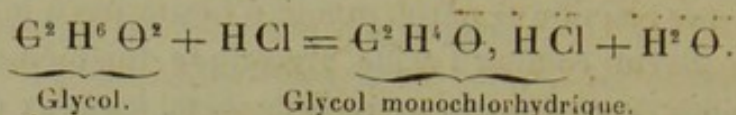


Les acides oxalique et glycolique sont bibasiques. De même qu'ils dérivent des glycols, il est probable que d'autres acides bibasiques se rattachent à des glycols encore inconnus.

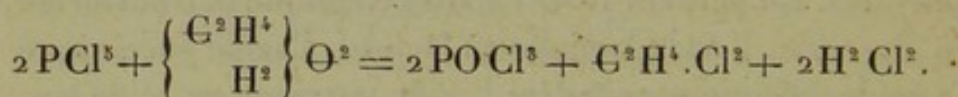
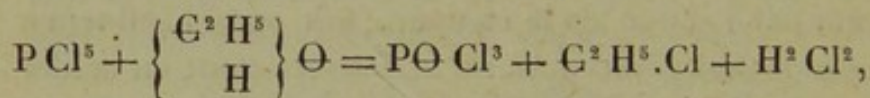
V. Lorsque les acides bibasiques perdent une molécule d'eau, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence des agents de déshydratation, ils se convertissent en acides anhydres. En perdant H^2O l'acide glycolique se transforme en glycolide, l'acide lactique en lactide, l'acide succinique en acide succinique anhydre, l'acide tartrique en acide tartrique anhydre.

En perdant une molécule d'eau, sous l'influence du chlorure de zinc, les glycols donnent, entre autres produits, des aldéhydes. Mais on ne doit pas considérer les aldéhydes proprement dites comme les anhydrides des glycols : elles ne régénèrent pas les glycols ou leurs combinaisons, comme les acides anhydres régénèrent les acides hydratés. Les vrais anhydrides des glycols sont l'oxyde d'éthylène et ses homologues. On peut les envisager comme les éthers des

glycols. Jusqu'ici je n'ai pu les obtenir par l'action des agents de déshydratation sur ces composés. Mais je ferai remarquer que la réaction qui les fournit est au fond un procédé de déshydratation. En traitant le glycol par l'acide chlorhydrique, on le déshydrate et on substitue à l'eau qu'il perd de l'acide chlorhydrique. La potasse ne fait qu'enlever cet acide chlorhydrique :



VI. L'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool donne naissance à de l'éther chlorhydrique. Le même réactif transforme le glycol en chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais : la liqueur des Hollandais est un éther chlorhydrique du glycol ; ses homologues sont des éthers chlorhydriques des glycols correspondants. Ces relations sont exprimées par les formules suivantes :



On considère l'éther chlorhydrique comme le chlorure d'éthyle : la liqueur des Hollandais est le bichlorure d'éthylène. Si l'éthyle qui se combine à 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'hydrogène, l'éthylène qui se combine à 2 équivalents de chlore peut remplacer 2 équivalents d'hydrogène. L'éthylène est un *radical diatomique*, la liqueur des Hollandais est un chlorure diatomique. Ce qui le prouve, c'est que ce radical se combine directement à 2 équivalents de chlore, comme le fait l'étain par exemple. Lors-

que, sous l'influence des sels d'argent, ce chlorure, formé par synthèse, se décompose, le radical demeure intact et se substitue à 2 équivalents d'argent : là est l'intérêt théorique de ce travail. On a montré qu'un groupe organique combiné à 2 équivalents de chlore ou de brome peut, en les abandonnant, se substituer à 2 équivalents d'argent. Ce fait m'a paru nouveau et important. J'ai cherché à le généraliser non-seulement en opérant sur d'autres bromures analogues au bromure d'éthylène, mais encore en démontrant qu'un radical, combiné à 3 molécules de brome, peut se substituer à 3 molécules d'argent. Les expériences faites sur la transformation de l'iodure d'allyle en glycérine en ont fourni la preuve. L'allyle monoatomique dans l'iodure d'allyle devient triatomique lorsqu'il absorbe 3 molécules de brome pour se convertir en tribromure d'allyle, et se substitue à 3 molécules d'argent lorsque ce tribromure réagit sur 3 molécules d'acétate d'argent. A mon avis, ce qu'il y a d'important dans toutes ces expériences synthétiques, ce n'est pas la découverte d'un nouveau corps, le glycol : on se passe de nouveaux corps en chimie organique ; ce n'est pas le fait lui-même et la difficulté vaincue de la formation artificielle de la glycérine, mais c'est le mode de formation du glycol, ce sont les réactions prévues qui ont permis de réaliser cette synthèse prévue elle-même ; ce sont les transformations que l'on a fait subir au groupe allyle de l'iodure pour régénérer la glycérine. Toutes ces expériences, dirigées vers le même but, ont prouvé qu'un groupe organique combiné à 2 atomes de chlore ou de brome peut se substituer à 2 atomes d'argent, et équivaut par conséquent à 2 atomes d'hydrogène ; qu'un groupe organique combiné à 3 atomes de chlore ou de brome peut se substituer à 3 atomes d'argent, et équivaut par conséquent à 3 atomes d'hydrogène.

C'est ainsi que la doctrine des radicaux polyatomiques est définitivement entrée dans la science, avec l'appui des

faits. Elle n'était auparavant qu'une hypothèse vague et sans soutien (1).

VII. Le gaz oléfiant est un radical diatomique. Ce fait apporte une confirmation nouvelle et une extension importante à la théorie des radicaux. Il y a des chimistes qui rejettent l'idée des radicaux composés. La théorie célèbre qui en admet l'existence a été tour à tour attaquée et défendue avec talent. Elle se relève toujours. C'est qu'elle est dans les fondements de la science ; le fondateur lui-même, Lavoisier, l'a énoncée clairement, il n'est pas inutile de le rappeler ici. Quelle importance lui ont donnée les travaux de Berzelius et surtout ceux de M. Liebig. Dans le cours des années l'acception du mot a pu changer, mais la chose est restée. Gerhardt, qui pendant longtemps avait nié l'existence de ces groupes moléculaires que nous appelons radicaux, a fini par les admettre. Dans le livre admirable qu'il nous a laissé en mourant, il a dit (2) :

« J'appelle radicaux ou résidus les éléments de tout corps
 » qui peuvent être transportés dans un autre corps par
 » l'effet d'une double décomposition, ou qui ont été intro-
 » duits par une semblable réaction. » Et plus loin : « Je
 » prends l'expression de radical dans le sens de rapport et
 » non dans celui de corps isolable ou isolé ; je distingue
 » donc le radical hydrogène du gaz hydrogène, le radical
 » chlore du gaz chlore. »

Cette définition a besoin d'être modifiée. Elle comprend sans doute le plus grand nombre des radicaux, savoir les radicaux monoatomiques ; elle exclut les radicaux diatomi-

(1) En donnant récemment (*Répertoire de Chimie pure*, tome I, page 24) quelques indications historiques sur la théorie des éléments et des radicaux polyatomiques, j'ai oublié de mentionner, avec les noms de MM. Williamson et Odling, celui de M. Kékulé. Je dois faire remarquer ici que dans son Mémoire sur l'acide thiacétique (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XC, pages 314 et 315 ; 1854) ce dernier chimiste a insisté sur la nature bibasique du soufre.

(2) *Traité de Chimie organique*, tome IV, page 568.

ques, qui sont des corps isolables et isolés. Le gaz oléfiant et ses homologues, l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, etc., se combinent directement soit à deux atomes de chlore ou de bromé, soit à un atome d'oxygène, sans qu'on puisse voir autre chose dans cette combinaison qu'une addition d'éléments : il n'y a pas là de double décomposition.

Le sens anciennement attaché au mot radical était celui-ci : corps isolable et isolé, susceptible de se combiner directement par addition de molécule à molécule. Il existe des radicaux doués de ces propriétés, contrairement à ce que pensait Gerhardt.

On voit quelle modification profonde l'idée des radicaux polyatomiques apporte à la définition citée plus haut.

VIII. Cette modification porte une atteinte à tout le système développé par Gerhardt, en tant qu'il se résume en cette idée :

Tout est double décomposition.

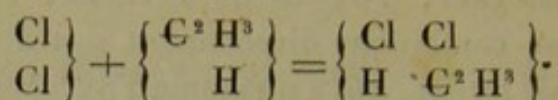
Tout n'est pas double décomposition ; il y a des additions moléculaires.

Dans un Mémoire théorique fort important (1), M. Kékulé a récemment appelé l'attention des chimistes sur ce point. Après avoir énuméré un certain nombre de réactions qu'il est impossible d'envisager comme des doubles décompositions, telles que la combinaison directe du chlore avec le gaz oléfiant, celles de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone avec le chlore et avec l'oxygène, de l'acide sulfureux avec l'oxygène, etc., etc., M. Kékulé ajoute que ces combinaisons directes pouvaient être envisagées comme des doubles décompositions commencées et non achevées. Gerhardt (2) avait déjà énoncé la même pensée. L'action du chlore sur la liqueur des Hollandais est pour lui une double décomposition donnant nais-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, page 129 (nouvelle série, tome XXX) ; mai 1858.

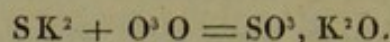
(2) *Traité de Chimie organique*, tome IV, pages 573 et 574.

sance à de l'acide chlorhydrique et à du chlorure d'aldéhyde :



Seulement ces deux produits ne se séparent pas.

Il envisage de même comme une double décomposition commencée et non achevée, l'action de l'oxygène sur le sulfure de potassium :



Si l'interprétation de la première réaction n'a rien de forcé, il n'en est pas de même dans le second cas, où, pour justifier la double décomposition, il devient nécessaire d'admettre une molécule d'oxygène O^3O qui doit se dédoubler. Mais comment supposer que l'acide chlorhydrique $\text{ClH} = 2$ volumes s'unit à l'ammoniaque $\text{AzH}^3 = 2$ volumes, en vertu d'une double décomposition, sans torturer le sens de ce mot, qui signifie, en définitive, échange de molécules? Contre quoi l'hydrogène de l'acide chlorhydrique peut-il s'échanger dans cette combinaison? Contre de l'azote, cela n'est pas probable; contre de l'hydrogène, cela est impossible; contre de l'ammonium, alors il y a eu addition. En somme, l'interprétation dont il s'agit n'était qu'un biais à l'appui de cette idée : tout est double décomposition. Je crois qu'il est bon d'abandonner l'interprétation et de restreindre l'idée qui ne s'applique, en général, qu'aux éléments ou composés monoatomiques.

Les radicaux ou composés diatomiques sont aptes à se combiner directement.

En effet, ne voyons-nous pas des combinaisons directes s'effectuer entre l'acide sulfureux $\text{S}\text{O}^{2''}$ et l'oxygène, l'oxyde de carbone $\text{C}\text{O}''$ et l'oxygène ou le chlore, entre les aldéhydes et l'oxygène, etc.?

Ne voyons-nous pas le gaz oléfiant C^2H^4 et le gaz propylène $\text{C}^3\text{H}^{6''}$ s'unir directement au chlore Cl^2 , le bromure

d'allyle au brome Br^2 , etc.; l'ammoniaque, considérée comme radical diatomique, se combiner à l'acide chlorhydrique, au chlorure d'argent, etc.; l'hydrogène phosphoré à l'acide iodhydrique; le protochlorure de phosphore $\text{PCl}^{3''}$, le chlorure de cacodyle $[(\text{C}^2\text{H}^3)^2 \text{AsCl}]''$, s'unir à 2 atomes de chlore?

Et dans un ordre de phénomènes plus complexes, l'acide sulfurique anhydre $\text{SO}^2 \Theta$ se combiner directement à la baryte, à l'éther; l'acide tartrique anhydre à l'eau; l'acide acétique anhydre $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^3 \Theta \\ \text{C}^2\text{H}^3 \Theta \end{smallmatrix} \right\} \Theta$ à l'aldéhyde $(\text{C}^2\text{H}^4 \Theta)''$, etc.?

L'ammoniaque $(\text{AzH}^3)''$ à l'acide et aux éthers cyaniques, etc.?

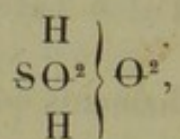
Il y a ici des rapprochements qui paraîtront étranges au premier abord. C'est ainsi qu'on a placé l'ammoniaque à côté du gaz propylène, et qu'on a considéré cet alcali comme un radical diatomique. L'examen comparatif de certaines réactions autorise et explique cette hypothèse (1). De même que le gaz propylène se combine à l'acide chlorhydrique pour former du chlorure de propyle (Berthelot) et se convertit ainsi en un radical monoatomique, le propyle, de même l'ammoniaque s'unit directement à l'acide chlorhydrique, en se transformant en un radical monoatomique, l'ammonium. Dans ces réactions, l'acide chlorhydrique représente deux unités de combinaison, comme le chlore libre lui-même.

En général, tous les corps appartenant au type ammoniaque montrent une certaine tendance à se combiner à deux molécules monoatomiques ou à une molécule diatomique. Je n'en connais pas d'exemple plus démonstratif au point de vue qui nous occupe, que la combinaison directe de la triéthylphosphine de MM. Cahours et Hof-

(1) Voir à cet égard le parallèle que M. Dumas a établi entre le gaz oléfiant et l'ammoniaque. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, tome XXXVII, page 49.)

mann avec le soufre et le sélénium. Dans ces réactions, la triéthylphosphine joue évidemment le rôle de radical diatomique.

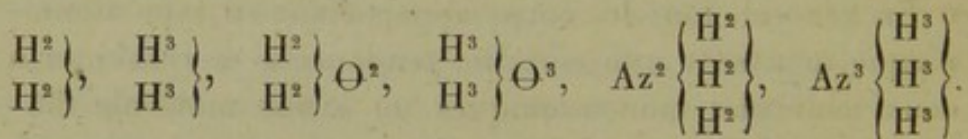
IX. Les radicaux polyatomiques ont donné lieu à un développement important de la théorie des types. On les considère comme servant de lien à plusieurs molécules, dans ces types condensés que les chimistes admettent depuis plusieurs années. M. Williamson, dont les travaux ont eu une si grande part dans le développement de la théorie dont il s'agit, a représenté le premier la composition de l'acide sulfurique par la formule



dans laquelle le radical indivisible $\text{S} \Theta^2$ tient la place de 2 atomes d'hydrogène, dans 2 molécules d'eau différentes, et sert ainsi de lien entre ces 2 molécules qu'il rive l'une à l'autre. Dans cette formule l'acide sulfurique est rapporté à un

type condensé $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta^2$, ou $\left\{ \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \Theta^2$. On a fait à l'idée de ces

types condensés cette objection qu'ils sont tout à fait imaginaires, et qu'on ne connaît en réalité pour l'hydrogène, l'eau ou l'ammoniaque, aucun des états de condensation représentés par les formules

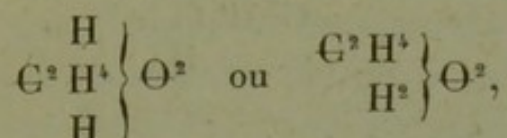


L'objection n'est pas sérieuse; les différentes molécules qui par leur réunion forment un type condensé, ne tiennent ensemble qu'aussi longtemps qu'un radical polyatomique, empiétant pour ainsi dire sur chacune d'elles, s'y est substitué à une partie des éléments. Que le lien indivi-

sible qui les unit l'une à l'autre soit enlevé, elles vont se séparer de nouveau.

Dans le glycol, les deux molécules d'eau du type condensé $\left\{ \begin{smallmatrix} H^2 \\ H^2 \end{smallmatrix} \right\} \Theta^2$ sont unies par le radical diatomique $\Theta^2 H^4$.

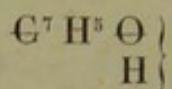
Telle est la signification de la formule rationnelle



par laquelle je représente le glycol. Cette formule n'est pas destinée à marquer la position exacte des atomes dans la combinaison dont il s'agit. Elle est simplement l'expression d'un certain nombre de métamorphoses que subit le glycol. Elle montre que 2 atomes d'hydrogène y sont doués de propriétés différentes de celles des 4 autres atomes d'hydrogène. Ce sont ces deux atomes d'hydrogène qu'on remplace si facilement par du sodium, par de l'éthyle, par des radicaux d'acides. Lorsque le glycol est attaqué par l'acide nitrique et transformé successivement en acide glycolique et en acide oxalique, ce n'est pas cet hydrogène qui disparaît, car on le retrouve à l'état d'hydrogène basique dans les acides formés. C'est au contraire l'hydrogène du radical lui-même qui est remplacé par de l'oxygène. Ainsi la formule rationnelle que nous adoptons exprime encore ces nouvelles métamorphoses dans lesquelles nous voyons le radical éthylène se modifier par substitution.

X. Les radicaux organiques peuvent en effet se modifier par substitution, se dédoubler, se détruire. Ils offrent à l'action des réactifs des points d'attaque plus nombreux que ne font les radicaux plus simples de la chimie minérale : ils donnent ainsi à l'édifice moléculaire une fragilité que n'offrent pas en général les molécules minérales moins complexes et plus stables. Là est toute la différence entre la chimie organique et la chimie minérale.

Les métamorphoses où nous voyons les radicaux organiques s'attaquer et se modifier, ne peuvent pas être interprétées, dans tous les cas, par les formules typiques dont Gerhardt a généralisé l'usage, et qui rendent compte des doubles décompositions dans lesquelles les radicaux restent intacts. La formule



représente l'hydrure de benzoyle et met en évidence ses rapports de parenté avec le chlorure de benzoyle, la benzamide, l'acide benzoïque, la benzone, etc. La même formule exprime moins bien la réaction de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères, réaction qui donne naissance à l'hydrobenzamide et dans laquelle le radical benzoyle lui-même est attaqué.

De même la formule typique $\text{C}^2 \text{H}^4 . \text{Cl}^2$ représente, selon moi, la liqueur des Hollandais et rend compte de ses rapports de parenté avec le glycol, avec l'oxyde d'éthylène, etc. Elle exprime moins bien la formation du chlorure d'aldéhyde par l'action de la potasse alcoolique sur la liqueur des Hollandais, réaction dans laquelle le radical éthylène est attaqué et qui donne lieu à un changement de type.

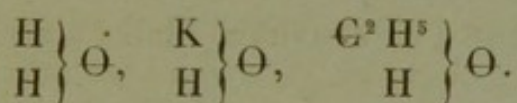
On ne saurait tirer de ces faits aucun argument contre la théorie des radicaux composés et contre le légitime usage des formules rationnelles.

En effet, l'idée des radicaux composés n'est nullement ébranlée par cette circonstance que ces groupements moléculaires sont fragiles et que, aptes dans beaucoup de cas à passer intacts d'une combinaison dans une autre, ils sont attaqués et dédoublés dans d'autres cas.

Les formules rationnelles expriment les métamorphoses et les rapports de dérivation qui existent entre des composés étroitement unis par des liens de parenté; il est tout simple qu'elles représentent moins bien les relations dont il s'agit lorsque ces liens viennent à se relâcher ou à se briser.

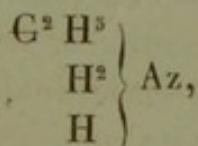
Les formules rationnelles sont une nécessité de la chimie moderne; sans être le but de la science, elles ont été l'instrument le plus sûr et le plus puissant des progrès qu'elle a accomplis. La chimie minérale elle-même n'a jamais pu s'en passer. A tout prendre, l'ancienne formule du nitrate de potasse KO, AzO^5 , est bien une formule rationnelle.

Ces formules sont d'une utilité incontestable; elles offrent en effet un moyen d'apercevoir des relations qui demeureraient cachées sans elles. On jette un morceau de potassium dans l'eau: il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'hydrate de potasse; on décompose, dans des conditions convenables, cet hydrate de potasse par l'iodure d'éthyle: il se forme de l'alcool. Partant de l'eau on arrive, de substitution en substitution, jusqu'à l'alcool. Il existe donc des liens de parenté entre l'eau, l'hydrate de potasse et l'alcool. On les exprime par les formules rationnelles



La formule brute $\text{C}^2 \text{H}^6 \text{O}$ fait-elle découvrir ces liens de parenté?

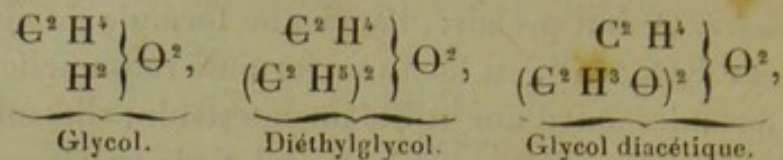
S'il existe deux corps voisins l'un de l'autre, c'est l'éthylamine et l'ammoniaque. Suffit-il de dire que l'éthylamine est de l'alcool plus de l'ammoniaque moins de l'eau, pour exprimer ces relations, et ne sont-elles pas représentées d'une manière à la fois plus claire et plus rationnelle par la formule



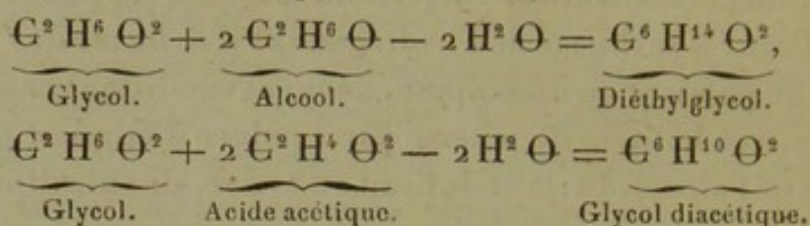
comparée à celle de l'ammoniaque $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{Az}?$

De même, dans un ordre de phénomènes plus compli-

qués, n'est-il pas vrai que les relations qui existent entre le glycol, le diéthylglycol et le glycol diacétique, ressortent plus clairement de la comparaison des formules rationnelles,



que de l'examen des équations suivantes :



Les considérations que je viens d'exposer indiquent le sens que j'attache aux formules rationnelles et la valeur purement relative que je leur attribue. Beaucoup de personnes en abusent, j'en conviens. Mais l'abus ne condamne pas l'usage.

Un mot et j'ai fini. On a souvent insisté sur la nécessité de faire disparaître les barrières que les tâtonnements de la science naissante et plus tard la tradition avaient établies entre les substances minérales et les combinaisons organiques. Ces barrières sont tombées. Il n'y a qu'une chimie aujourd'hui. Les lois qui président aux combinaisons et aux décompositions des matières minérales, régissent aussi les métamorphoses des substances organiques; les idées, les hypothèses si l'on veut, qui expriment la structure moléculaire des premières, sont exactement applicables aux secondes. Mais cette analogie de structure ne se révèle qu'à condition qu'on admette les radicaux. Seule la théorie des types la met dans tout son jour.

Extrait des *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LV.

