

# 2<sup>ÈME</sup> THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
ACADÉMIE DE PARIS,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR,

LE 30 JUILLET 1836.

**PAR J. PELOUZE.**



PARIS

IMPRIMERIE D'AMÉDÉE SAINTIN,  
RUE SAINT-JACQUES, 38.

1836

**Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences, le 23 juillet 1836.**

**POUR M. THÉNARD, absent,**

**DULONG.**

**Permis d'imprimer,**

**L'Inspecteur-général des études, chargé de l'administration de l'Académie  
de Paris.**

**ROUSSELLE.**

# MÉMOIRES

SUR LES

PRODUITS DE LA DISTILLATION

DES ACIDES MALIQUE, TARTRIQUE

ET PARATARTRIQUE,

SUIVIS

DE CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES ACIDES PYROGÉNÉS;

PAR J. PELOUZE.

---

*Mémoire sur les Produits de la Distillation de  
l'Acide malique;*

---

M. Vauquelin est le premier chimiste qui ait soumis l'acide malique à la distillation. Il en retira, outre les produits ordinaires de la calcination des matières végétales, un sublimé blanc, cristallin, qui lui parut jouir de quelques propriétés différentes de celles de l'acide malique.

Plus tard, M. Braconnot s'occupa du même sujet, et s'assura qu'outre l'acide remarqué par M. Vauquelin, il se produisait une autre substance également cristallisée, mais beaucoup moins volatile que la première.

M. Lassaigne répéta et étendit de son côté les expériences de M. Braconnot. Il reconnut des caractères acides à la substance découverte par ce chimiste, et étudia quelques-uns de ses sels. Toutefois la composition, la formation et les principales propriétés de ces deux acides étaient encore complètement inconnues et réclamaient une nouvelle étude.

M. Liebig vient d'analyser tout récemment les combinaisons de l'acide malique avec divers oxides. Il leur a trouvé la même composition que celle des citrates, et a constaté ainsi l'isomérisie des deux acides citrique et ma-

lique. L'un et l'autre sont formés d'un nombre égal d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. J'ai fait de mon côté l'analyse et pris la capacité de saturation de l'acide malique dans du malate de plomb bien cristallin, afin de m'assurer que l'acide que j'en ai retiré, et qui a servi à toutes mes expériences, était bien pur. J'ai trouvé ce sel formé de 1 atome d'oxide, 1 atome d'acide et 3 atomes d'eau, ayant pour formule  $Pb O C^4 H^4 O^4 + 3 (H^2 O)$ . Ce qui est en parfait accord avec les analyses de M. Liebig sur d'autres malates. J'en ai retiré l'acide par l'hydrogène sulfuré, et, après avoir reconnu à la dissolution toutes les propriétés de l'acide malique pur, j'ai fait cristalliser cet acide et l'ai trouvé formé de 1 atome d'eau et de 1 atome d'acide malique  $C^4 H^4 O^4$ . J'ai constaté qu'une température de  $120^\circ$  ne lui faisait rien perdre de son poids, et que la saturation seule pouvait en dégager l'eau. Après ces essais préliminaires, j'ai procédé à la distillation dans un bain d'huile, le thermomètre placé à côté de la cornue.

Vers  $83^\circ$ , l'acide malique entre en fusion; à  $176^\circ$  il se décompose complètement en eau et en deux acides pyrogénés, sans qu'il se produise la plus légère trace de charbon et de gaz quelconque.

On voit distiller le long des parois de la cornue un liquide incolore qui ne tarde pas à se transformer en beaux cristaux prismatiques. Le deuxième acide, moins volatil, ne le suit que de loin et reste pour la plus grande partie dans le fond de la cornue sous forme d'une masse cristalline très abondante. Au bout de deux heures, si l'on n'a opéré que sur une dizaine de grammes de matière, la transformation est complète.

Afin d'éviter des répétitions et des périphrases, je donnerai de suite les noms de ces deux acides. M. Ampère, à qui j'ai communiqué les principaux résultats de ce travail, m'a proposé d'appeler le premier acide, c'est-à-dire le plus volatil, *acide maléalique* ou *maléique*, et le second *acide para-maléalique* ou *para-maléique*. Ces dénominations, sans spécifier les rapports qui existent entre ces acides et l'acide malique, indiquent cependant un rapprochement, et, comme d'ailleurs les deux dernières sont courtes et se prêtent bien à la formation de leurs composés, en attendant une réforme dans la nomenclature des acides pyrogénés, je les ai adoptées dans le cours de ce Mémoire.

Je reviens maintenant à la distillation de l'acide malique.

Lorsqu'au lieu de chauffer à 176° la cornue qui le renferme, on la porte le plus rapidement possible à 200°, et qu'on l'y maintient stationnaire, les mêmes produits que j'ai signalés prennent encore naissance; mais le plus volatil, c'est-à-dire l'acide maléique, se forme alors en quantité beaucoup plus considérable que l'autre.

Si, au contraire, on ne va pas au-delà de 150°, on n'obtient pour ainsi dire que de l'eau et de l'acide para-maléique; mais la réaction est alors extrêmement lente.

Ces faits, en apparence si singuliers, trouveront naturellement leur explication dans les expériences suivantes, dont les résultats sont très remarquables.

Les cristaux d'acide maléique hydraté soumis à l'action de la chaleur se fondent vers 130°, et entrent en ébullition vers 160°. Ils se décomposent alors en eau et

en acide maléique anhydre présentant la même composition que dans les sels.

Si la distillation se fait rapidement, et dans une cornue dont le col est fortement incliné, de manière à ce que les produits ne puissent retomber dans la partie inférieure, le résidu est presque nul et ne se compose que de quelques traces de cristaux incolores d'acide paramaléique.

Si, au lieu de chauffer l'acide maléique à  $160^{\circ}$ , on le maintient un peu au-dessus de son point de fusion, on le voit se transformer peu à peu en cristaux d'acide paramaléique, et comme ce dernier est encore solide à  $200^{\circ}$ , on peut porter jusqu'à ce terme, et même au-delà, le vase qui contient les nouveaux cristaux sans les faire disparaître. Ce changement isomérique se produit encore, et même plus rapidement, en faisant bouillir l'acide maléique dans un tube très long et très étroit, de manière à ce que l'eau qui se dégage soit contrainte de retomber sans cesse sur l'acide. Dans ce cas leur union est beaucoup plus facile, et l'acide paramaléiqué qui en résulte est aussi pur que dans le premier cas.

Enfin je me suis assuré que la même transformation avait lieu dans un tube fermé par les deux bouts, et que rien n'était dégagé ou absorbé.

Ces divers faits bien constatés, la distillation de l'acide malique devient très simple à expliquer dans ses diverses phases.

En admettant, ce qui est très vraisemblable, que l'acide maléique soit seul le produit nécessaire de l'action de la chaleur sur l'acide malique, lorsqu'on chauffera ce dernier à  $200^{\circ}$ , la réaction sera très prompte, l'acide

maléique entrera en ébullition, passera rapidement du vase distillatoire dans les récipients; mais, comme la transformation n'est pas instantanée, qu'elle exige au contraire un laps de temps beaucoup plus long que celui de la sublimation, une très petite quantité d'acide paramaléique pourra se produire; l'autre acide au contraire devra dominer, et c'est effectivement ce que démontre l'expérience.

Lorsqu'au lieu de chauffer fortement, on maintient pendant long-temps la température de l'acide malique à  $150^{\circ}$ , et qu'ensuite on distille pour recueillir les produits, l'acide para-maléique devient à son tour prédominant, parce que d'une part l'acide maléique primitivement formé n'a pas été assez chauffé pour se sublimer, et que d'une autre part il l'a été néanmoins assez pour subir la transformation isomérique, ce que démontre encore l'expérience directe.

Enfin, si à  $176^{\circ}$  on remarque que les acides se produisent dans des rapports à peu près égaux; c'est qu'à ce terme la formation de l'acide maléique est encore lente. Une partie doit donc se transformer en acide isomérique, et l'autre distiller, puisque la chaleur est assez élevée pour cela.

L'acide maléique hydraté se présente sous forme de cristaux qui paraissent dériver d'un prisme à bases de parallélogrammes oblique-angles. Il est inodore; sa saveur, d'abord acide, est bientôt suivie d'une sensation nauséabonde très désagréable. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit fortement le papier bleu de tournesol; abandonnée à elle-même dans un vase ouvert, elle présente le même phé-



**nomène que le cyanoferrure rouge de potassium, c'est-à-dire que l'acide, au lieu de se déposer dans l'eau-mère, s'en sépare et grimpe à de grandes hauteurs en laissant des traînées d'acide cristallisé.**

L'eau de chaux ne précipite pas l'acide maléique. Il forme dans celle de baryte un précipité blanc qui se change en quelques instans en petites paillettes cristallines. Un excès d'eau de baryte ou d'acide redissout le précipité, qui n'exige pas d'ailleurs beaucoup d'eau pour disparaître.

Le chlorure de barium, celui de calcium, le persulfate de fer et le nitrate d'argent sont sans action sur l'acide maléique.

Une dissolution concentrée de muriate de chaux ne trouble pas le maléate de potasse, quoique le maléate de chaux soit fort peu soluble; mais, en abandonnant la liqueur à elle-même, elle laisse déposer après quelques jours des aiguilles cristallines qui, une fois formées, ne se redissolvent qu'avec la plus grande difficulté et seulement dans une quantité d'eau très considérable.

L'acétate de plomb versé dans une dissolution très étendue d'acide maléique y fait naître un précipité blanc, insoluble, qui se change au bout de quelques minutes en de fort jolies lames brillantes d'un aspect micacé.

Quand les dissolutions sont concentrées et le sel de plomb en excès, la liqueur se prend en une masse blanche, tremblante, ressemblant absolument à de l'empois. Cette masse conserve pendant long-temps ses propriétés physiques; mais peu à peu, surtout si on lui ajoute de l'eau, on en voit sortir des cristaux brillans de même nature que ceux obtenus avec des dissolutions

étendues, et qui finissent par remplacer complètement cette espèce d'empois.

Les combinaisons de l'acide maléique avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, sont très solubles et facilement cristallisables.

Les sels de cuivre et de fer sont moins solubles.

Les maléates qui ont pour bases les alcalis végétaux, sont en général très bien cristallisés et solubles.

Le maléate de plomb est un sel neutre. Il contient 3 atomes d'eau qu'il perd facilement par la chaleur. L'hydrogène sulfuré en retire l'acide maléique qui se présente de nouveau avec les propriétés qui ont été décrites.

Les analyses qui se rapportent à ce Mémoire ont toutes été faites avec l'appareil de M. Liebig.

I. 0,557 d'acide maléique hydraté desséché dans le vide ont fourni 0,174 d'eau et 0,832 d'acide carbonique.

II. 0,500 = 0,158 d'eau et 0,748 d'acide carbonique.

III. 0,579 = 0,188 d'eau et 0,865 d'acide carbonique.

D'où l'on tire,

	I.	II.	III.
Carbone . . . .	41,30	41,32	41,31
Hydrogène ..	3,46	3,44	3,60
Oxigène. . . . .	55,24	55,24	55,09
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

Ces analyses conduisent à la formule suivante :

<i>C</i> . . . . .	76,438	41,84
<i>H</i> . . . . .	6,239	3,41
<i>O</i> . . . . .	100,000	54,75
	<hr/>	<hr/>
	182,677	100,00

Il y a donc dans l'acide maléique, cristallisé au milieu de l'eau, un nombre égal d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène.

La capacité de saturation du même acide a été déterminée par la combustion du sel de plomb obtenu en versant de l'acétate de plomb neutre dans un excès d'acide maléique.

0,782 de sel séché à 120°, = 0,540 de litharge, d'où 1 atome d'acide = 624,8.

I. 1,439 du même sel représentant 0,445 d'acide, ont donné 0,092 d'eau et 0,790 d'acide carbonique.

II. 1,446 = 0,091 d'eau et 0,787 d'acide carbonique.

Ces nombres sont représentés par

Carbone.....	49,30	48,90
Hydrogène....	2,30	2,26
Oxygène.....	48,40	48,84
	100,00	100,00

La formule qui s'en déduit est celle-ci :  $C^4 H^3 O^1$ . Elle conduit aux nombres suivants :

$C^4$ .....	305,744	49,45
$H^3$ .....	12,479	2,02
$O^1$ .....	300,000	48,53
	618,223	100,00

1,000 de cristaux de maléate de plomb desséchés à 140° ont perdu 0,165 d'eau.

D'après les diverses expériences rapportés ci-dessus, l'acide maléique cristallisé dans l'eau a pour formule

$C^4 H^2 O^3 + H^2 O$ . La saturation lui fait perdre 1 atome d'eau.

Le maléate de plomb contient 3 atomes d'eau, qu'il perd par la chaleur, et il est alors ramené à la formule générale des maléates  $R O C^4 H^2 O^3$ .

L'acide maléique hydraté soumis à l'action de la chaleur se décompose en eau et en acide maléique anhydre; mais la séparation complète de ces deux composés est très difficile, et pour l'effectuer il faut avoir recours à plusieurs distillations et ne recueillir que les derniers produits qui sont moins aqueux. Tant qu'il y a de l'eau dans l'acide maléique, il laisse un résidu blanc, cristallin, très peu volatil d'acide para-maléique. Il faut donc poursuivre les distillations jusqu'à ce que l'acide passe tout entier. Il est alors parfaitement anhydre, fond à environ  $57^\circ$ , et bout vers  $176^\circ$ .

Dans ce nouvel état il est beaucoup plus altérable qu'avant d'avoir perdu son eau, et, pour peu qu'on dépasse son point d'ébullition, il dégage du gaz, se colore et se détruit en partie. Cette circonstance m'a empêché de déterminer la densité de sa vapeur.

I. 0,782 d'acide anhydre = 0,153 d'eau et 1,377 d'acide carbonique.

II. 0,462 = 0,090 d'eau et 0,815 d'acide carbonique, d'où l'on tire

Cette composition est la même que celle de l'acide maléique dans les sels, c'est-à-dire  $C^4 H^2 O^3$ .

Avant de savoir que l'acide maléique perdait son eau par l'action de la chaleur, ce que je ne reconnus que fort tard, je fis un très grand nombre d'analyses de cet acide sans pouvoir parvenir à des résultats constans,

parce que j'opérais sur de l'acide que je tenais fondu plus ou moins de temps, circonstance pendant laquelle il se produisait de l'acide para-maléique et des mélanges variables d'acide maléique et d'eau. Enfin les variations même que j'observais furent cause que je m'aperçus tout à la fois et de cette transformation isomérique et de cette déshydratation.

De semblables phénomènes ne manqueront pas sans doute de se manifester avec d'autres acides végétaux. Ils appellent, quoi qu'il en soit, l'attention la plus minutieuse dans la détermination des points de fusion et d'ébullition des matières organiques; car, de tous les agens, la chaleur paraît être celui qui prédispose le plus les molécules aux arrangemens d'où naît l'isomérisation.

### *Acide para-maléique.*

L'acide para-maléique se distingue de l'acide maléique par un grand nombre de propriétés dont M. Lassaigne avait déjà constaté les principales. Il exige à peu près deux cents parties d'eau pour se dissoudre, tandis que l'autre disparaît dans environ son poids de ce liquide. Sa saveur est franchement acide. Il cristallise en prismes larges, déliés, difficiles à déterminer parce qu'ils sont striés. Ils paraissent être tantôt rhomboïdaux, tantôt hexaèdres. Soumis à l'action de la chaleur, ils ne se fondent qu'avec la plus grande difficulté et ne se volatilisent qu'à une température supérieure à 200°. Une petite quantité se déshydrate et donne de l'acide maléique anhydre.

Les eaux de chaux, de baryte et de strontiane ne précipitent pas par l'acide para-maléique.

Il forme à froid dans l'acétate de plomb un précipité qui ne cristallise pas comme le maléate. A chaud le précipité se redissout à mesure qu'il se produit, et par le refroidissement se dépose en affectant une forme cristalline difficile à déterminer.

Mais de tous les caractères de l'acide para-maléique, le meilleur est celui qu'il présente avec le nitrate d'argent. Une partie de cet acide, dissoute dans plus de 200000 parties d'eau, forme avec le nitrate d'argent un précipité blanc, très visible, malgré la grande masse de liquide dans laquelle il est noyé, et qu'un excès d'acide nitrique fait disparaître.

Cette insolubilité, quoique énorme, est encore plus grande quand, au lieu de se servir d'acide para-maléique libre, on l'emploie combiné avec une base. Elle est telle alors, que les liqueurs filtrées ne produisent plus le plus léger nuage avec l'acide hydrochlorique, et cependant, de tous les sels, le chlorure d'argent est peut-être le plus insoluble. Je ne doute pas que cette propriété ne puisse être mise à profit dans des analyses.

Les para-maléates de cuivre et de fer sont aussi fort peu solubles. Le premier est d'un beau vert, le deuxième est couleur chamois et se confond, quant à l'aspect, avec le succinate de peroxide de fer.

Le para-maléate de potasse cristallise en lames prismatiques radiées. Il est très soluble, ainsi que les para-maléates de potasse, de soude et d'ammoniaque.

Le para-maléate de plomb a exactement la composition et la même quantité d'eau de cristallisation que le maléate de la même base. Comme ce dernier, il la perd

avec facilité et se représente par la formule  $Pb O C^4 H^2 O^8 + 3 (H^2 O)$ .

L'hydrogène sulfuré en extrait l'acide para-maléique, et, quoique cristallisé dans l'eau, il n'en retient pas une plus grande quantité que lorsqu'il a été obtenu par sublimation, c'est-à-dire qu'il n'en renferme jamais qu'un seul atome que la saturation peut lui faire perdre.

L'analyse de l'acide para-maléique a conduit aux résultats suivans :

I. Acide cristallisé dans l'eau, séché à  $120^{\circ}$ , et n'ayant rien perdu de son poids par cette opération.

Acide 0,558 ont donné 0,182 d'eau et 0,846 d'acide carbonique.

II. 0,365 *idem* cristallisé par sublimation = 0,117 d'eau et 0,532 d'acide carbonique ;

d'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone . . . .	41,92	42,64
Hydrogène . .	3,62	3,76
Oxigène . . . .	54,46	53,60
	100,00	100,00

Cette composition est absolument la même que celle de l'acide maléique hydraté.

I. 0,791 de para-maléate de plomb séché à  $140^{\circ}$  = 0,545 de litharge ; d'où 1 atome d'acide = 620,4.

II. 1,000 = 0,691 d'oxide de plomb ; d'où 1 atome d'acide = 623.

1,370 du même sel, portés à  $140^{\circ}$ , ont été réduits à 1,147.

D'une autre part, l'analyse du même sel sec a donné :

1° 1,136 = 0,353 d'acide réel = 0,074 d'eau et 0,635 d'acide carbonique.

2° 1,398 = 0,434 d'acide = 0,093 d'eau et 0,786 d'acide carbonique.

En centièmes, cela donne :

Carbone . . . .	49,73	50,00
Hydrogène . .	2,45	2,37
Oxigène . . . .	47,82	47,63
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

D'après ces expériences, le para-maléate de plomb est représenté par la formule  $Pb O C^4 H^2 O^3 + 3 H^2 O$ . La dessiccation lui fait perdre, comme au maléate, ces 3 atomes d'eau.

J'ajoute ici quelques analyses de l'acide malique et du malate de plomb.

0,515 d'acide malique séché à 130° = 0,242 d'eau et 0,820 d'acide carbonique; en centièmes :

Carbone . . . . .	36,86
Hydrogène . . . .	4,36
Oxigène . . . . .	58,78
	<hr/>
	100,00

La formule  $C^4 H^4 O^4 + H^2 O$  donne :

Carbone . . . . .	36,35
Hydrogène . . . .	4,21
Oxigène . . . . .	59,44
	<hr/>
	100,00

0,731 de malate de plomb séché à 130° = 0,478 d'oxide; d'où 1 atome d'acide malique = 738,0.



I. 1,470 de malate de plomb sec = 0,508 d'acide ont donné 0,172 d'eau et 0,760 d'acide carbonique.

II. 1,258 représentent 0,435 d'acide = 0,138 d'eau et 0,655 d'acide carbonique.

En centièmes, cela donne :

	I.	II.
Carbone . . . .	41,36	41,63
Hydrogène . . .	3,75	3,51.
Oxigène . . . .	54,89	54,86
	100,00	100,00

D'après le calcul :

$C^4$ . . . . .	41,84
$H^4$ . . . . .	3,41
$O^4$ . . . . .	54,75
	100,00

La dessiccation fait perdre au même sel 14 pour cent d'eau.

Désireux de savoir dans quel état se trouve le malate de plomb au moment de sa précipitation, lorsqu'il est encore sous forme pulvérulente, je versai de l'acétate de plomb dans une dissolution d'acide malique pur, je recueillis et lavai rapidement le sel, et lui reconnus exactement la même composition que celle des cristaux qui se forment quand on abandonne la poudre dans la liqueur où elle s'est produite. La même poudre, du reste, se change d'elle-même en beaux cristaux sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'eau; et la présence de ce liquide ne semble influer en rien sur la rapidité de la cristallisation.

J'en dirai autant du maléate de plomb.

Il me serait facile de tirer des faits particuliers rapportés dans ce Mémoire quelques considérations plus générales que celles qui s'y trouvent développées ; mais j'attendrai, pour le faire, que j'aie terminé l'étude de quelques autres substances pyrogénées. Je tâcherai de démontrer dans un prochain Mémoire que la formation de toutes ces substances se rattache à une seule et même loi qui permet d'analyser de la manière la plus précise l'action de la chaleur sur les acides végétaux. Je reviendrai aussi sur les influences remarquables des basses températures dans les distillations.

M. Liebig, à qui j'ai envoyé il y a quelque temps une petite quantité d'acides maléique et para-maléique, a bien voulu en faire l'analyse. J'attache trop de prix à voir l'exactitude de mes résultats confirmée par un homme tel que M. Liebig, pour ne pas m'empresser de faire connaître ses analyses.

1° 0,666 d'acide maléique = 0,210 d'eau et 0,991 d'acide carbonique.

2° 0,820 d'acide para-maléique = 0,260 d'eau et 1,235 d'acide carbonique ; en centième :

	Acide maléique.	Acide para-maléique.
Carbone . . .	41,44	41,63
Hydrogène . .	3,50	3,53
Oxigène . . .	55,06	54,84
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ces nombres conduisent à la formule  $C^4 H^2 O^3 + H^2 O$ , qui est la même que celle que j'ai trouvée.

*Mémoire sur les Produits de la Distillation des Acides tartrique et para-tartrique, suivi de Considérations générales sur les Corps pyrogénés ;*

On doit à Rose la découverte de l'acide pyro-tartrique. Il la fit en examinant la liqueur connue autrefois sous le nom d'*acide tartrique empyreumatique*. Fourcroy et Vauquelin répétèrent les expériences de ce chimiste peu de temps après leur publication, et s'assurèrent d'une manière positive que l'acide pyro-tartrique jouissait de propriétés spéciales qui en faisaient un corps particulier, ainsi que l'avait annoncé M. Rose.

Depuis lors, quoique mal connu, cet acide cessa d'être l'objet de nouvelles recherches.

J'ai donc cru qu'il ne serait pas sans intérêt de rendre son histoire plus complète, et d'examiner avec soin si, par sa production et sa composition, il se rapprocherait des autres acides pyrogénés. Il me paraissait surtout important d'étudier la distillation de l'acide para-tartrique et de la comparer à celle de l'acide tartrique.

Les résultats que j'ai obtenus forment le sujet de la première partie de ce Mémoire.

L'acide pyro-tartrique est blanc, inodore, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'une saveur fortement acide, et comparable, sous ce rapport, à celle de l'acide tartrique lui-même. Il entre en fusion vers 100° et bout à environ 188. Comme son point d'ébullition est très voi-

sin de celui auquel il commence à se décomposer, il est fort difficile de le volatiliser sans résidu.

Une dissolution concentrée d'acide pyro-tartrique ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte et de strontiane. Elle forme dans l'acétate de plomb basique un précipité blanc, abondant, cailleboté, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans un excès d'acétate et dans un excès d'acide. Elle ne trouble pas l'acétate neutre et le nitrate de plomb.

Les sels de mercure au *minimum* ou au *maximum*, le persulfate de fer, les sels de chaux et de baryte, les sulfates de zinc, de manganèse et de cuivre, ne sont pas précipités par l'acide pyro-tartrique libre.

La potasse forme avec lui un sel neutre très soluble, déliquescent et difficilement cristallisable. Un excès d'acide ne fait que se mêler au sel neutre, sans produire de bi-sel, comme cela a lieu avec l'acide tartrique.

Le pyro-tartrate de potasse versé dans une solution de proto-nitrate de mercure y produit un précipité blanc abondant. Il forme avec le persulfate de fer un précipité jaune chamois, soluble dans environ deux cents fois son poids d'eau; avec le sulfate de cuivre, un précipité vert qui exige à peu près la même quantité d'eau pour disparaître.

Le pyro-tartrate de potasse ne trouble pas immédiatement l'acétate neutre de plomb. Ce n'est qu'au bout de quelques minutes, souvent même après plusieurs heures que la liqueur commence à se troubler et à laisser déposer un précipité blanc floconneux de pyro-tartrate de plomb.

Avec le sous-acétate, la précipitation est instantanée.

La distillation de l'acide tartrique, comme celle des autres acides végétaux, donne des produits très divers et en quantités très variables, suivant la température à laquelle on l'effectue.

Faite à feu nu, on obtient des huiles empyreumatiques, du gaz oléfiant, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide acétique presque cristallisable, tant il est concentré, et une quantité d'acide pyro-tartrique si petite, tellement noyée d'ailleurs dans une foule de produits étrangers, que son extraction peut être considérée comme une des plus longues et des plus difficiles. Du charbon reste en abondance dans la cornue.

Entre 200° et 300°, les mêmes produits apparaissent encore, mais dans des proportions déjà fort différentes. Il y a beaucoup plus d'acide carbonique, beaucoup plus d'acide pyro-tartrique, tandis que le charbon, l'hydrogène carboné et les huiles empyreumatiques diminuent en proportion.

Entre 175° et 190°, à peine remarque-t-on des traces d'huiles. L'acide carbonique, l'eau et l'acide pyro-tartrique abondent: L'acide acétique, l'hydrogène carboné, le charbon se forment en quantité très minime. Toutefois il n'est pas possible d'éviter entièrement leur production.

Appliquant maintenant ces données à la préparation de l'acide pyro-tartrique, il est clair qu'on en obtiendra d'autant plus, et qu'il sera dans un état d'autant plus voisin de celui de pureté, qu'on aura ménagé davantage la distillation. Ainsi, par exemple, dans le dernier cas, quand on n'a pas dépassé la température de 190°, il suffit d'évaporer le produit distillé pour qu'il donne im-

médiatement des cristaux d'une grande blancheur, qui n'ont plus besoin que d'être traités par un peu de charbon pour être purs ; mais la longueur de l'opération est extrême, les soins qu'elle nécessite sont de tout moment, et il vaut beaucoup mieux opérer entre 200° à 300°.

Pour extraire l'acide pyro-tartrique du liquide complexe dans lequel il se trouve dissous, on introduit ce liquide dans une cornue de verre, on le distille jusqu'à ce que le résidu ait acquis une consistance sirupeuse. On change alors les récipients et on continue la distillation jusqu'à siccité. On expose le dernier liquide distillé à un froid très vif ou à une évaporation spontanée dans le vide. Il s'en sépare, dans les deux cas, des cristaux irréguliers encore jaunâtres et d'une odeur empyreumatique. On les soumet à la presse entre plusieurs doubles de papier joseph, on les fait redissoudre dans l'eau, et l'on traite la dissolution bouillante par un peu de noir animal. Il s'en dépose, par le refroidissement, des cristaux incolores et sans odeur d'acide pyro-tartrique pur.

L'analyse de l'acide pyro-tartrique a conduit aux résultats suivans :

I. 0,512 d'acide desséché dans le vide = 0,845 d'acide carbonique et 0,278 d'eau.

II. 0,471 *id.* = 0,785 d'acide carbonique et 0,269 d'eau. D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone.....	= 45,63	46,08
Hydrogène...	= 6,02	6,33
Oxigène.....	= 48,35	47,59
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule  $C^5 H^8 O^4$ .

$C^5$ ...	382,200	46,00
$H^8$ ...	49,917	5,96
$O^4$ ...	400,000	48,04
	<hr/>	
	832,117	100,00

D'une autre part, 0,792 de pyro-tartrate de plomb ont fourni 0,710 de sulfate; ce qui donne pour le poids d'atome de l'acide pyro-tartrique le nombre 719.

1,015 du même sel = 0,345 d'acide réel = 0,630 acide carbonique et 0,165 d'eau.

La composition de l'acide dans le sel de plomb, déduite des nombres ci-dessus, est la suivante :

	Trouvé.		Calculé.	
Carbone....	= 52,11	$C^5$ ...	382,200	52,80
Hydrogène..	= 5,30	$H^6$ ...	37,438	5,10
Oxigène....	= 42,59	$O^3$ ...	300,000	42,10
			<hr/>	
	100,00		719,638	100,00

La formule de l'acide pyro-tartrique est donc  $C^5 H^6 O^7 + H^2 O$ . Il contient 1 atome d'eau qu'il ne perd que lorsqu'on l'unit avec les bases.

Parmi les exemples d'isomérisie les mieux constatés en chimie organique, on doit citer en première ligne celui des acides tartrique et racémique (para-tartrique). Les analyses de M. Gay-Lussac, celles de M. Berzélius, ne permettent pas le moindre doute à cet égard.

L'action de la chaleur s'exerçant sur deux acides d'une composition semblable, mais de propriétés différentes, devait donc, quel que fût d'ailleurs son résultat, exciter

un haut degré d'intérêt. L'isomérisie était-elle rompue ou non? Se formait-il un nouvel acide pyrogéné? C'est ce qu'il s'agissait de démontrer.

J'ai donc entrepris de résoudre cette question, et il est résulté de mes expériences que les acides tartrique et para-tartrique se comportent de la même manière pendant leur distillation; que leur degré de décomposition est le même et qu'ils donnent l'un et l'autre un seul et même acide pyrogéné *en tout point identique*.

J'ai apporté d'autant plus de soins dans cette recherche, que les acides citrique et malique, qui sont aussi isomériques, produisent des acides pyrogénés entièrement différens par leur composition comme par leurs propriétés.

Je joins ici l'analyse et la capacité de saturation de l'acide pyro-tartrique provenant de la distillation de l'acide para-tartrique. Elles donnent une composition et un poids d'atome qui ne diffèrent pas des nombres rapportés plus haut.

1° 0,515 acide ont donné 0,280 d'eau et 0,860 d'acide carbonique.

2° 0,801 = 0,433 d'eau et 1,350 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

	I.	II.
Carbone.....	46,17	46,58
Hydrogène.....	6,02	5,99
Oxigène.....	47,81	47,43
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

La combustion du sel de plomb obtenu en versant l'acétate neutre dans une dissolution de *pyro-para-*



*tartrate* de potasse, a donné pour le poids de l'atome de l'acide le nombre 720,2.

1,772 du même sel, représentant 0,603 d'acide, ont fourni 1,143 d'acide carbonique et 0,285 d'eau ; ce qui donne, pour la composition de l'acide pyro-racémique, les nombres suivans :

Carbone.....	=	52,41
Hydrogène....	=	5,24
Oxigène.....	=	42,35
		100,00

### *Observations générales sur les Acides pyrogénés.*

Tous les acides végétaux fixes, c'est-à-dire qui ne peuvent être distillés sans éprouver de décomposition, sont susceptibles de donner naissance, sous la seule influence de la chaleur, à de nouveaux acides particuliers variant, quant à leur composition et à leurs propriétés, avec la nature même des acides qui les ont produits. C'est ainsi qu'en distillant l'acide citrique, on obtient l'acide pyro-citrique; qu'en distillant les acides malique, tartrique, quinique, méconique, gallique, etc., on obtient avec chacun d'eux un acide pyrogénéé particulier.

Jusqu'ici il n'avait pas été possible d'entrevoir aucun rapport général, de saisir aucun lien entre l'acide pyrogénéé et l'acide qui le produit. La nature excessivement complexe des corps qui prenaient simultanément naissance pendant les distillations ne permettait pas de tirer d'autre généralité que celle de la production même de ses nombreux composés; et, pour m'exprimer plus

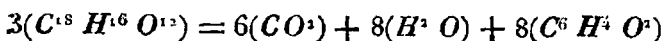
clairement, la formation du goudron, celle du charbon, du vinaigre, ou des gaz oxide de carbone et hydrogène carboné, dans la distillation de l'acide malique, par exemple, paraissaient aussi nécessaires que celle de l'acide pyro-malique lui-même, et la composition de ce dernier n'avait pas plus de rapport avec celle de l'acide malique que la composition de telle ou telle substance qu'avait engendrée la calcination.

Cependant des expériences récentes, faites d'abord sur le tannin et l'acide gallique, puis sur l'acide malique, et quelques autres acides, sont venues changer entièrement l'état de nos connaissances sur cette partie de la chimie organique.

Voici succinctement en quoi consistent les expériences :

Quand on chauffe dans un appareil convenablement disposé et à une température stationnaire de  $250^{\circ}$ , le tannin, dont la formule est  $C^{18} H^{16} O^{12}$ , on remarque un dégagement abondant d'un gaz qui n'est autre chose que de l'acide carbonique entièrement absorbable par la potasse; de l'eau pure ruisselle le long du col de la cornue, et à sa partie inférieure on trouve un acide fixe également pur.

L'action chimique dont il est question se représente avec exactitude par



$C^6 H^4 O^2$  représente l'acide méta-gallique.

A une température de  $215^{\circ}$ , l'acide gallique exprimé par  $C^7 H^6 O^5$  se transforme en acide carbonique et en

acide pyro-gallique, ce qu'indique  $C^7 H^6 O^5 = CO^2 + C^6 H^6 O^3$ .

A 250°, au lieu d'acide pyro-gallique, dont il ne se produit plus la moindre quantité, il donne de l'acide méta-gallique, de l'eau et de l'acide carbonique. On a alors  $C^7 H^6 O^5 = C O^2 + H^2 O + C^6 H^4 O^2$ .

A 150°, l'acide malique se transforme complètement en eau et en un acide particulier, qui n'en diffère que par cette eau.

Si l'on a soin de ne pas dépasser les limites de température que j'ai indiquées, il ne se produit absolument que de l'eau, de l'acide carbonique et les acides pyrogénés dont il a été question. Ces produits compliqués qu'on voyait accompagner jusqu'ici les distillations, ne se forment pas. *La distillation est blanche*, si l'on peut s'exprimer ainsi, et la scission qu'elle détermine dans les élémens de l'acide organique est aussi nette qu'elle est simple et remarquable. On voit une matière fixe par elle-même, se transformer complètement en composés volatils, de telle sorte qu'après l'opération rien ne reste dans les vases distillatoires, ou bien l'acide pyrogéné, étant fixe lui-même, reste au fond du vase dans un état de pureté complète.

Il était curieux de chercher à généraliser ces nouvelles distillations, d'examiner s'il ne serait pas possible, en appliquant à la décomposition des autres acides des températures constantes et aussi basses que le comporterait cette décomposition même, de produire des acides pyrogénés immédiatement purs, n'entraînant avec eux que de l'eau et de l'acide carbonique. De grandes difficultés devaient sans doute se présenter, mais n'en pourrait-on

pas vaincre quelques unes , et tirer d'un certain nombre de faits bien nets et bien déterminés quelque chose de général ?

L'expérience a déjà répondu à cette attente. La distillation des acides végétaux , regardée jusqu'ici comme une des opérations les plus complexes de la chimie , peut être maintenant analysée avec précision. Les produits auxquels elle donne naissance sont soumis à une seule et même loi que l'on peut exprimer de la manière suivante : « Un acide pyrogéné quelconque , plus une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique , ou l'un seulement de ces deux composés binaires , représente toujours la composition de l'acide qui l'a produit. »

Souvent l'expérience démontre d'une manière directe et incontestable la loi dont il est question ; c'est quand la distillation s'effectue à des températures assez basses , ou quand les produits qui se forment sont assez stables pour que l'acide carbonique, l'eau et la substance pyrogénée soient obtenus immédiatement purs ; mais souvent aussi les distillations ne peuvent avoir lieu sans être accompagnées de matières charbonneuses et d'huiles empyreumatiques. Dans ce dernier cas , la loi ne se laisse pas démontrer d'une manière aussi simple , mais elle n'en est pas moins vraie , ainsi qu'il me sera facile de le prouver.

Parmi beaucoup de faits que je pourrais citer à l'appui de ces assertions , j'insisterai principalement sur ceux qui sont relatifs à la distillation de l'acide malique , parce qu'ils se présentent avec un caractère de simplicité vraiment remarquable.

L'acide malique distillé à la manière ordinaire , c'est-

à-dire sans mesure exacte de température, se décompose rapidement, donne beaucoup de charbon, beaucoup d'huiles empyreumatiques, d'acide acétique, de gaz oxide de carbone et d'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, de l'eau et deux acides volatils cristallisables. Ces deux acides sont isomériques, ne diffèrent de l'acide malique que par de l'eau, et offrent exactement la composition de ce dernier dans les sels.

Sans aller plus loin, sans chercher à me rendre compte de la formation de tant de produits divers, je puis faire rentrer les deux nouveaux acides dans la loi générale, puisqu'ils ne diffèrent de l'acide malique qui les a produits que par de l'eau. Cependant, si je veux m'expliquer la formation des gaz, des huiles, du charbon, etc., j'en attribue la cause à la destruction des acides pyrogénés, et j'en trouve la preuve positive dans l'application d'une température modérée à la distillation de l'acide malique. En effet, comme je l'ai dit, je n'obtiens plus alors que de l'eau pure et les deux acides pyrogénés dans un état de pureté également parfaite.

Ainsi, pour cet exemple particulier comme pour tous les autres, quand des substances étrangères viennent s'ajouter à l'acide carbonique, à l'eau et à la substance pyrogénée, j'en attribue la formation non pas à la matière que je distille, mais subsidiairement à la substance pyrogénée elle-même.

Ici, dans le cas que j'ai choisi, on peut démontrer rigoureusement l'exactitude de cette assertion, mais il est d'autres cas où cela est plus difficile, c'est quand l'acide pyrogéné est peu volatil, ou que, se volatilisant avec facilité, sa production n'a lieu qu'à une température

élevée , circonstance pendant laquelle une partie en est toujours détruite ; mais comme , d'un côté , on obtient constamment de l'eau ou de l'acide carbonique , que ces deux composés binaires , ainsi que l'acide pyrogéné , se forment toujours en quantité d'autant plus grande que la distillation a été plus ménagée , on conçoit très bien que tous les produits étrangers sont le résultat de la décomposition de la substance pyrogénée , d'autant plus que , dans tous les cas , cette substance a une composition telle , qu'en lui ajoutant de l'eau et de l'acide carbonique , elle représente l'acide qui l'a produit.

Quand un acide est volatil , il se soustrait , par sa volatilité même , à l'action de la chaleur qui tend à former un nouvel acide pyrogéné. En le combinant avec une base inorganique qui le retienne convenablement , il se comporte alors , relativement à l'action de la chaleur , comme un acide fixe , et il est soumis à la même loi.

La base minérale , pour remplir le but qu'on se propose , doit conserver l'acide volatil à une température assez élevée pour que la matière pyrogénée puisse prendre naissance , mais , d'un autre côté , elle ne doit pas le retenir à une chaleur trop forte , car alors la substance pyrogénée même serait infailliblement détruite.

C'est ainsi , pour citer un exemple , que l'acide acétique distillé sur de la baryte donne de l'esprit pyro-acétique et du carbonate de baryte , sans aucun autre produit ; tandis que l'acétate de potasse , qui résiste à une température presque rouge , donne , outre le carbonate de potasse et un peu d'esprit pyro-acétique , du charbon , des huiles , et tous les autres produits de la calcination des matières organiques. Cependant c'est le même acide

que l'on a soumis dans les deux cas à l'action de la chaleur ; mais les circonstances sont différentes : la baryte abandonnant l'acide acétique à une température qui ne détruit pas la matière pyrogénée, celle-ci et l'acide carbonique doivent se produire sans altération, et c'est pour cela que *la distillation est blanche* dans ce cas, comme elle l'est, par exemple, dans celui de la transformation de l'acide gallique en acide pyro-gallique.

S'il n'en est plus de même quand on remplace la baryte par la potasse, c'est que l'esprit pyro-acétique se détruit à la haute température à laquelle commence la décomposition de l'acétate de potasse ; et je ne puis mieux comparer cette dernière opération qu'à la distillation de ceux des acides végétaux qui, outre l'eau, l'acide carbonique et un acide pyrogéné, donnent les nombreux produits empyreumatiques que l'on connaît.

Pour se faire une idée encore plus claire de ces phénomènes, on peut regarder l'acétate de baryte et l'acétate de potasse comme formés chacun par un acide différent ; l'acide du premier de ces sels éprouvera une décomposition facile de la part de la chaleur ; la combustion sera *blanche* comme celle de l'acide malique. L'acide du second sel, plus difficile à décomposer, produira une combustion *noire* due à la destruction d'une grande partie de la substance pyrogénée ; ce sera le cas de l'acide mucique qui, outre l'acide pyro-mucique, donne constamment d'autres produits empyreumatiques.

Relativement à l'influence simultanée de la chaleur et des bases minérales sur les acides végétaux volatils, je ferai observer que les corps pyrogénés produits par cette réaction sont constamment neutres, et

cela s'explique. L'oxide métallique retient l'acide carbonique à mesure qu'il se forme, il s'en sature, et ce qui reste constitue une substance qui ne peut être que neutre ; car si, par hypothèse, elle était acide, elle réagirait sur le carbonate, en chasserait l'acide carbonique, formerait un nouveau sel que la chaleur décomposerait de rechef, et toujours de la même manière, sans que jamais il puisse distiller d'acide pyrogéné.

De ces décompositions pourront d'ailleurs résulter des corps différens, suivant l'intensité de la chaleur, la durée de son application, suivant aussi la nature de la base minérale et sa quantité, etc. ; mais ces substances diverses rentreront néanmoins toujours dans la même classe de phénomènes. C'est ainsi que les belles expériences de M. Péligot sur la distillation du benzoate de chaux nous ont appris qu'on peut retirer à la fois de ce sel trois produits bien distincts, la benzene, la naphthaline et le bi-carbure d'hydrogène. Ces matières, ainsi que l'a démontré le même chimiste, sont dues à des pertes successives d'acide carbonique que fait l'acide benzoïque. La température à laquelle se produit la benzene est extrêmement rapprochée de celle à laquelle se décompose le carbonate de chaux, d'où il suit qu'une certaine quantité de cette benzene doit se trouver en contact avec de la chaux vive, ce qui détermine une nouvelle décomposition, d'où résultent de la naphthaline et de nouvel acide carbonique.

L'origine de la production du bi-carbure d'hydrogène est absolument la même.

De son côté, M. Bussy a fait voir que les acides stéarique, margarique et oléique distillés sur la chaux don-



nent naissance à des produits neutres ; la stéarone, la margarone et l'oléone, qui ne diffèrent des acides qui les ont produites que par une certaine quantité d'acide carbonique. La margarone reprise à son tour par de la chaux caustique, perd tout son oxygène, qui passe à l'état d'acide carbonique, et ce qui reste constitue de la paraffine, composé qui, d'après l'analyse de M. Jules Gay-Lussac, a la même composition que le gaz oléfiant.

On voit, par cet exemple, à quel degré de simplicité peuvent être finalement amenées des substances d'une composition d'abord très compliquée, puisque l'acide margarique dans 1 atome duquel il entre 35 atomes de carbone, 67 d'hydrogène et 3 d'oxygène, se change en dernier lieu en deux composés binaires, acide carbonique et hydrogène bi-carboné, dans chacun desquels 1 atome d'un élément est combiné avec 2 atomes seulement d'un autre élément.

Je pourrais multiplier beaucoup ces exemples, mais il me suffit de dire qu'il n'en existe aucun qui ne rentre dans la loi générale dont j'ai parlé, et cependant les corps pyrogénés produits par les acides fixes ou volatils sont aujourd'hui très nombreux.

Le hasard ne doit être pour rien dans ce mode de décomposition toujours identique, cependant je suis fort éloigné d'avancer que tous les corps pyrogénés à venir se rangeront nécessairement à côté de ceux que nous connaissons, quoique cela me paraisse vraisemblable.

C'est déjà beaucoup de pouvoir dire que tous ceux connus jusqu'ici sont liés aux acides qui les ont produits par des rapports constans de composition et de formation.

Il existe entre les acides végétaux fixes et leurs acides pyrogénés correspondans des rapports de capacité de saturation sur lesquels je m'arrêterai un instant, bien qu'il ne me soit pas possible de tirer de leur examen aucune vue spéculative satisfaisante.

Tantôt le poids d'atome de l'acide pyrogéné est plus considérable, tantôt il est moindre que celui de l'acide qui l'a produit.

Dans ce dernier cas, l'eau et l'acide carbonique se dégagent comme s'ils préexistaient à l'état de masse inerte dans l'acide fixe. La capacité de saturation du nouvel acide n'en est pas affectée; en d'autres termes, 1 atome d'acide organique produit 1 atome entier d'acide pyrogéné, de telle sorte que si l'on considère la saturation sous le rapport du poids d'acide nécessaire pour saturer l'unité de base, ce poids diminue dans le nouvel acide pyrogéné en proportion exacte de l'eau et de l'acide carbonique qui se sont dégagés.

C'est ainsi, par exemple, que 1 atome de malate de potasse,  $Ka O C^4 H^4 O^4$ , qui pèse 1320,57, produit 1 at. de maléate ou de para-maléate,  $Ka O C^4 H^2 O^3$ , pesant 1208,10. La différence 112,47 est précisément le poids de l'eau qui se dégagerait, dans la supposition que l'acide malique uni aux bases se comporterait comme s'il était seul.

C'est encore ainsi que 1 atome d'acide gallique,  $C^7 H^6 O^5$ , donne à 220° 1 atome d'acide pyro-gallique  $C^6 H^6 O^3$ , plus léger que le premier du poids de l'atome d'acide carbonique qui s'est formé en même temps que lui.

On ne peut mieux comparer ces décompositions qu'à

celles de l'acide hyposulfurique et des hyposulfates, car le sulfate qui provient de la calcination d'un hyposulfate est neutre dans le cas où ce dernier sel l'était lui-même, et le poids de l'atome de l'acide sulfurique qui reste uni à la potasse est nécessairement allégé du poids de l'acide sulfureux qui s'est dégagé.

D'autres fois les choses ne se passent plus de même. L'acide carbonique et l'eau diminuent le pouvoir saturant de l'acide pyrogéné dans le sens inverse des cas précédens, c'est-à-dire que son poids d'atome augmente en proportion même des pertes d'eau et d'acide carbonique. C'est le cas des acides méconique et méta-méconique; car si, comme l'a fait remarquer M. Liebig, on retranche de 1 atome d'acide méconique,  $C^7 H^4 O^7$ , 1 atome d'acide carbonique,  $C O^2$ , il reste  $C^6 H^4 O^5$ , qui est précisément un demi-atome d'acide méta-méconique.

Il faut également 2 atomes d'acide gallique pour en produire un seul d'acide méta-gallique; ce qu'exprime l'équation  $2(C^7 H^6 O^5) = (C^{12} H^6 O^3 + H^2 O) + 2(H^2 O) + 2(C O^2)$ .

L'action des températures constantes et modérées sur les substances organiques neutres ne m'a conduit jusqu'ici à aucun résultat satisfaisant. Il paraît néanmoins qu'en les distillant sur des oxides inorganiques, quelques unes sont susceptibles d'éprouver une décomposition du même ordre que celle des acides volatils. M. Fremy, qui est depuis long-temps occupé de ce sujet, fera connaître prochainement le résultat de ses expériences.

(Extraits des *Annales de Chimie et de Physique*.)