



17615/B

CHEVREUL, M. E

Lang. in.

[Membres sur la chimie
1810-18.]

0-

Chevreul

1391

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1. Mémoire sur les combinaisons de l'oxide d'étain avec la couleur du bois de campêche. le 11 juin 1810. ———— | 8 pages. |
| 2. Examen chimique du pastel, 26 août 1811. ———— | 41 — |
| 3. Faits & observations pour l'histoire des combinaisons de l'oxide de plomb ———— | 27 — |
| 4. Supplément au mémoire précédent ———— | 11 — |
| 5. Mémoire sur le liège, 10 j ^r 1814 ———— | 34 — |
| 6. Expériences chimiques sur le cartilage de <u>Squalus peregrinus</u> , ———— | 20 — |
| 7. Recherches chimiques sur les corps gras : | |
| 1 ^{er} mémoire, 5 juillet 1813 ———— | 26. — |
| (notes sur le tournesol.) | |
| 2 ^d — 29 ^{bre} 1813 ———— | 21 — |
| 3 ^e — 4 avril 1814 ———— | 23 — |
| 4 ^e — 8 mai 1815 ———— | 40 — |
| 5 ^e — 19 j ^{bre} 1814. ———— | 32 — |
| 6 ^e — 26 août 1816 ———— | 34 — |
| 7 ^e — 26 février 1818 ———— | 51 — |

[Faint, illegible handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]

EXAMEN CHIMIQUE

DES FEUILLES DE PASTEL

ET DU PRINCIPE EXTRACTIF QU'ELLES CONTIENNENT.



MÉMOIRE

Sur l'influence de l'oxidation dans les combinaisons des oxides d'étain avec la couleur du campêche.

Lu à la classe des Sciences Physiques et Mathématiques de l'Institut,
le 11 juin 1810.

PAR M. CHEVREUL.

I. **D**ANS un mémoire sur les bois de campêche et de fernambouc, j'avois conclu de mes expériences que l'étain saturé d'oxigène formoit avec les couleurs de ces bois, des combinaisons rouges analogues à celles que forment les acides minéraux; tandis que l'étain oxidé au minimum sembloit agir à la manière des alcalis en faisant des combinaisons violettes ou cramoisies. Ces conclusions rapprochoient l'étain des combustibles dont les oxides sont susceptibles de devenir acides en se saturant d'oxigène, et justifioient la dénomination d'acide que M. Guyton a donnée à l'oxide d'étain au maximum. Depuis mon travail, on a pensé que les oxides d'étain se comportoient de la même manière avec les matières colorantes, et que les différences que j'avois observées venoient de l'impureté des oxides dont j'avois fait usage. Cette opinion me faisoit une loi de répéter mes expériences, et

d'entrer dans quelques détails sur la préparation des oxides d'étain.

§ Ier.

De l'oxide au minimum.

2. Avant de décrire le procédé que j'ai employé pour préparer cet oxide, je parlerai de l'action des muriates d'étain au minimum, sur la couleur du campêche.

3. Pour faire le muriate d'étain avec excès de base, j'ai versé de l'ammoniaque dans du muriate d'étain sublimé (1), mais je n'en ai mis qu'une quantité insuffisante pour saturer tout l'acide; il s'est séparé un muriate insoluble que j'ai lavé à l'eau bouillie, jusqu'à ce que celle-ci n'ait plus enlevé d'acide.

4. J'ai pensé que je pouvois regarder ce précipité comme exempt d'alcali, puisque pour le faire je n'avois pas employé un excès d'ammoniaque, et que M. Berthollet fils a reconnu que les alcalis ne formoient pas de sels triples insolubles avec l'oxide d'étain au minimum; je l'ai mis en contact avec une infusion de campêche, et j'ai obtenu une combinaison bleue violette. Ce qui prouve maintenant que l'alcali ne concourt point à produire ce phénomène, c'est que le muriate d'étain acide donne un précipité de la même couleur, avec l'infusion de campêche.

5. Pour obtenir l'oxide d'étain au minimum, privé d'acide

(1) M. Proust a fait voir que quand on distilloit du muriate d'étain qui contenoit du muriate au maximum, celui-ci passoit long-temps avant le premier, ce qui donnoit un moyen de les séparer l'un de l'autre.

muriatique, j'ai mêlé du muriate sublimé et délayé dans l'eau avec de l'ammoniaque foible : j'ai fait digérer la matière pendant cinq heures sur un bain de sable; ensuite j'ai fait bouillir; la plus grande partie du muriate avec excès de base, qui avoit été formé au moment du mélange des liqueurs, a été convertie en petites aiguilles (1) grises qui avoient le brillant métallique, quoiqu'elles ne fussent que de l'oxide au minimum. J'ai fini de purifier cet oxide d'acide muriatique en le faisant bouillir avec de l'eau ammoniacale, et ensuite avec de l'eau pure.

6. L'oxide d'étain cristallisé, réduit en poudre, est d'un jaune un peu verdâtre; plongé dans une infusion de campêche, il se colore en violet au bout de quelques jours : lorsqu'on le distille dans la boule de verre que j'ai décrite dans mon Mémoire sur les amers de l'indigo, il perd son brillant et peut-être un peu d'eau, et ne laisse dégager ni acide muriatique ni alcali volatil (2) : il est dissous par la potasse caustique, sans qu'il y ait dégagement d'ammoniaque; il est dissous par l'acide nitrique étendu d'eau; cette

(1) M. Vauquelin a observé que l'oxide rouge de mercure résultant de la décomposition du nitrate par la chaleur, devoit sa forme cristalline au nitrate avec lequel il a été préparé; n'est-il pas vraisemblable que l'oxide d'étain au minimum emprunte sa forme au muriate avec excès de base qui se produit avant lui? Ce qu'il y a de certain, c'est que si l'on verse du muriate d'étain trop concentré dans de l'ammoniaque forte, ou si la décomposition du muriate se fait trop rapidement, on n'obtient point d'oxide cristallisé, mais une poudre grisâtre; d'un autre côté, si l'on regarde au soleil le muriate d'étain avec excès de base qui se convertit en oxide cristallisé, on voit qu'il est formé de petits cristaux qui réfléchissent la lumière assez fortement.

(2) Ce qui prouve que cet oxide ne contient pas d'alcali, c'est que je l'ai obtenu

dissolution forme avec le nitrate d'argent un précipité blanc soluble dans l'acide nitrique foible. Le mélange de ces deux nitrates devient brun au bout de quelques heures, et se couvre ensuite de pellicules qui paroissent être de l'argent métallique.

7. C'est ici le lieu de faire quelques remarques relatives à l'histoire de l'action des alcalis sur l'oxide d'étain. M. Proust parla le premier d'une substance qui se séparoit spontanément de la dissolution alcaline de l'oxide d'étain au minimum; il compara la forme de cette substance à celle du choufleur, et d'après l'examen qu'il en fit, il l'a reconnu pour être de l'étain métallique. M. Berthollet fils ayant observé que les alcalis donnoient à l'oxide d'étain au minimum le brillant métallique, crut que c'étoit cet oxide que M. Proust avoit pris pour de l'étain; mais M. Proust, dans son Mémoire sur les oxidations métalliques, objecta à M. Berthollet fils que la substance qu'il avoit décrite n'étoit point un oxide, puisqu'elle prenoit le brillant métallique par le frottement, et qu'elle étoit ductile. Ces résultats étoient trop opposés entre eux, et trop faciles à vérifier, pour qu'on pût supposer une erreur de la part des chimistes qui les avoient donnés; il étoit plus naturel de croire que les substances dont ils avoient parlé étoient réellement différentes : c'est au reste ce que j'ai été à portée de reconnoître dans ces derniers

de la manière suivante : j'ai précipité du muriate d'étain avec excès de base sans employer un excès d'ammoniaque, ainsi que je l'ai dit plus haut [3]; j'ai lavé pendant plusieurs jours le précipité avec de l'eau bouillie, ensuite je l'ai fait digérer dans l'eau chaude, puis bouillir, et je suis parvenu à le convertir en grande partie en oxide cristallisé.

temps. J'ai vu qu'il falloit plusieurs jours, et même plusieurs mois pour que l'oxide au minimum se convertît en métal, et qu'il falloit que la potasse et l'oxide fussent privés du contact de l'air, ainsi que M. Proust l'a observé; tandis que pour convertir le muriate d'étain au minimum en oxide cristallisé, il ne falloit que quelques heures.

§ II.

De l'oxide au maximum.

8. Pour préparer un oxide au maximum qui ne contient pas d'acide, je fis calciner l'étain, et par le lavage, je séparai l'oxide des parties métalliques. Cet oxide n'ayant pris au bout d'un mois qu'une foible couleur rougeâtre dans l'infusion de campèche, je résolus de le fondre avec la potasse afin de le diviser. J'employai quatre parties de potasse et une d'oxide. Je lessivai la matière fondue, et j'obtins une dissolution alcaline d'oxide au maximum, et une quantité d'oxide assez considérable, qui refusa de se dissoudre dans l'eau bouillante. Je versai dans la dissolution alcaline de l'acide acétique; l'oxide au maximum, précipité par ce moyen et lavé jusqu'à ce que l'eau ne changeât plus la teinture de tournesol et le sirop de violette, se colora en rouge par le campèche à la manière d'un acide minéral.

9. Ce qui prouve qu'on ne peut attribuer la coloration en rouge de l'oxide précédent à l'acide acétique qu'il peut retenir, c'est que 1^o. cet oxide fortement chauffé (1) dans une

(1) Dans cette distillation il se dégaga une eau légèrement acidule, et l'oxide

cornue de verre, prit toujours une couleur rouge par le campêche; 2^o. la portion d'oxide d'étain qui n'avoit point été dissoute par l'alcali dans l'opération [8], lavée jusqu'à ce que l'eau ne verdît plus le sirop de violette, se comporta de la même manière (1).

10. Quoique ces expériences fussent pour établir l'action différente des deux oxides d'étain sur le campêche, j'ai cru devoir l'appuyer par de nouveaux faits.

1^{er}. FAIT.

11. J'ai pris du muriate d'étain avec excès de base qui se coloroit en bleu par le campêche, je l'ai exposé à l'air dans un flacon recouvert d'une cloche; au bout de plusieurs mois, il s'est saturé d'oxigène, et alors il s'est coloré en rouge par le campêche. Or, si l'oxigène n'étoit pas la cause de cette propriété, pourquoi dans la première expérience le muriate se seroit-il coloré en bleu et non en rouge?

2^e. FAIT.

12. J'ai partagé une dissolution d'oxide d'étain au minimum dans l'acide nitrique foible en deux portions : l'une a donné un précipité bleu violet avec le campêche; l'autre a été évaporée à siccité, l'oxide a passé au maximum, et a pris alors

prit une couleur verdâtre assez prononcée. Il seroit possible que l'acidité du produit provint d'un peu d'acide acétique resté en combinaison avec l'oxide. Je n'ai point examiné si cet oxide retenoit de l'alcali.

(1) Il me paroît très-probable que cet oxide retient un peu d'alcali en combinaison, car il m'a fallu beaucoup d'eau pour avoir un lavage qui ne verdît plus le sirop de violette. N'y auroit-il pas ici quelque chose d'analogue à ce qui se passe dans le lavage de l'antimoine diaphorétique?

avec la même matière colorante, une couleur rouge. Or, dans le premier cas il y avoit une quantité d'acide bien plus considérable que dans le second.

3^e. FAIT.

13. J'ai dissous dans la même quantité de potasse deux quantités égales d'oxide d'étain au minimum et d'oxide au maximum par le feu; j'ai saturé ces deux dissolutions par les mêmes quantités d'acide acétique, ensuite j'y ai versé de l'infusion de campêche; la première a donné un précipité bleu, la seconde un précipité rouge.

4^e. FAIT.

14. J'ai pris deux portions égales d'oxide d'étain cristallisé; l'une a été chauffée au rouge dans une boule de verre, afin d'éviter le contact de l'air: l'autre a été pulvérisée et projetée dans une capsule de platine placée sur des charbons ardents. A peine l'oxide a-t-il eu le contact de la chaleur et de l'air, qu'il s'est embrasé (1) à la manière d'un pyrophore, et qu'il est devenu blanc dans les parties qui ont été brûlées. Quoique cet oxide parut très-combustible et que je l'eusse long-temps tenu au feu, cependant il contenoit encore une certaine quantité d'oxide au minimum. Cette difficulté de brûler complètement le rapproche de l'étain métallique. La portion d'oxide qui avoit été chauffée sans le contact de l'air

(1) Ce qu'il y a de remarquable, c'est que si l'on projette l'oxide cristallisé dans la capsule il ne s'embrase point, au moins à la température où s'embrase le même oxide réduit en poudre, et si l'on projette ensuite de ce dernier sur l'oxide cristallisé, celui-ci s'embrase très-bien.

a pris avec l'infusion de campêche une couleur violette après quelques heures de contact, et la portion d'oxide calcinée a pris, au bout d'un mois de séjour dans la même infusion, une couleur d'un rouge jaunâtre. Ne seroit-il pas possible que l'absence de l'eau dans les oxides d'étain par le feu, fut une des causes principales de la difficulté qu'on éprouve à les combiner à la matière colorante?

CONCLUSIONS.

Des faits que je viens d'exposer, il résulte :

1°. Qu'il est possible d'obtenir un oxide d'étain au minimum, privé d'acide et d'alcali.

2°. Que les observations de MM. Proust et Berthollet fils, relatives à l'action de la potasse sur l'oxide d'étain au minimum, sont parfaitement justes; que si ces chimistes se sont mutuellement contredits, c'est que chacun d'eux a décrit un corps différent, obtenu à la vérité avec les mêmes réactifs, mais dans des circonstances différentes; enfin que c'est à M. Berthollet fils que nous sommes redevables de l'oxide d'étain cristallisé.

3°. Que l'oxide d'étain au minimum pur et ses dissolutions acides, forment avec le campêche des combinaisons d'un bleu violet, analogues à celles que les alcalis forment avec la même couleur.

4°. Que l'oxide d'étain au minimum, dans lequel on ne peut soupçonner la présence d'un acide, se colore en rouge par le campêche à la manière d'un acide minéral.

EXAMEN CHIMIQUE

*Des Feuilles de Pastel et du principe extractif
qu'elles contiennent.*

Présenté à la I^{re}. Classe de l'Institut, le 26 août 1811,

PAR M. CHEVREUL.

DANS l'analyse du pastel que j'ai publiée en 1808, je n'avois pu prononcer sur la nature de plusieurs substances parce que la quantité de matière que j'examinai avoit été loin de suffire à tous les essais qui étoient nécessaires pour arriver à des conclusions positives. Je désirois beaucoup de reprendre ce travail, non-seulement pour déterminer ce que je n'avois fait que soupçonner, mais encore pour découvrir ce qui avoit pu m'échapper et pour rectifier les erreurs que j'avois pu commettre, car quelque soin que l'on apporte dans une analyse végétale, on ne peut jamais se flatter d'avoir tout vu et surtout d'avoir toujours bien observé ce qu'on a vu.

L'analyse des principes immédiats des végétaux est encore très-éloignée de la perfection de l'analyse minérale ; dans celle-ci on a de grands avantages sur la première ; on peut comparer la somme des produits de l'analyse avec la quantité de matière que l'on a examinée ; les principes inorganiques sont faciles à reconnoître par des propriétés bien

distinctes; on peut faire sur eux un grand nombre d'essais sans craindre de les dénaturer; les dissolvans les plus actifs, les agens les plus énergiques peuvent être employés à leur séparation* : dans l'analyse végétale, au contraire, il n'y a qu'un très-petit nombre de cas où la balance puisse assurer que les produits sont égaux au poids de la matière analysée, par conséquent il est difficile d'avoir toujours la certitude que l'on a obtenu tous les principes de cette matière; d'un autre côté, ces principes étant composés d'éléments qui tendent continuellement à prendre de nouvelles formes, il faut borner l'emploi des instrumens d'analyse; l'énergie des réactifs qui rendoit ceux-ci d'une si grande utilité dans l'analyse minérale est une cause qui en proscrit l'usage dans l'analyse des végétaux. De là il résulte que la foiblesse des agens que l'on est forcé d'employer permet rarement des séparations exactes; quand on veut isoler seulement deux principes qui sont combinés un peu fortement, on ne fait presque toujours que des combinaisons avec excès de l'un des principes, et l'on ne peut guère espérer de faire une séparation exacte, quand il n'y a pas une grande différence de cohésion entre les éléments de la combinaison.

De la difficulté d'isoler certaines substances, il est arrivé que l'on a établi des principes immédiats d'après l'observation d'une ou de deux propriétés qui n'appartenoient à aucun des principes connus, et qu'on a distingué les corps auxquels on a attribué ces propriétés par des noms particuliers. Quand on a fait ces distinctions, on ne s'est pas rappelé que des propriétés nouvellement observées pouvoient aussi bien appartenir à des combinaisons, qu'à des corps nouveaux, qu'en

conséquence la première chose qu'on devoit faire avant d'établir un principe immédiat, étoit d'obtenir ce principe isolé de tout autre. C'est pour avoir négligé ces considérations, que l'on a pris des propriétés appartenant à des combinaisons pour des êtres réels, et qu'aux difficultés naturelles à la chimie végétale, il s'en est joint d'autres qui ont beaucoup augmenté les premières.

Par la raison que les principes dont je viens de parler n'avoient été distingués que par un petit nombre de propriétés, qu'ils n'avoient jamais été obtenus à l'état d'isolement complet, il en résultoit un tel vague dans l'énoncé de leurs caractères que l'on rangeoit parmi ces principes toutes les matières que l'on trouvoit n'avoir pas de ressemblance avec les principes immédiats bien définis, et qui n'avoient pas par elles-mêmes de propriétés bien distinctes. Ainsi dès qu'une substance faisoit un précipité avec la gélatine on lui donnoit le nom de *tannin*; dès qu'on obtenoit une matière colorée qui ne cristallisoit pas, qui donnoit des pellicules et des flocons par l'évaporation, qui précipitoit plusieurs dissolutions métalliques et qui s'attachoit aux étoffes, on lui donnoit le nom d'*extractif*. Je crois être le premier à avoir prouvé que la propriété de précipiter la gélatine ne pouvoit seule servir à caractériser un corps, car si cette propriété appartient à des principes immédiats, elle est souvent le résultat d'une combinaison; qu'en conséquence le mot de *tannin* devoit être proscrit de la liste des principes des végétaux, puisqu'il ne présentait rien de fixe à l'esprit. Dans le Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de la classe, je pense pouvoir assurer que l'*extractif* doit avoir le

même sort que le tannin; mais avant de présenter mon travail, je citerai l'opinion de plusieurs chimistes sur le même sujet. MM. Fourcroy et Vauquelin, dont les nombreux travaux ont été si utiles à la science, avoient d'abord admis l'existence de l'extractif, mais depuis, ils ont renoncé à cette opinion, comme on pourra s'en convaincre en lisant le passage suivant qui est extrait de leur mémoire *sur l'existence d'une combinaison de tannin et d'une matière animale dans quelques végétaux*: « C'est peut-être aussi cette ma-
» tière (la combinaison de tannin et de matière animale)
» qui, ainsi que quelques autres combinaisons de différens
» principes végétaux auxquelles elle peut se trouver mêlée,
» a été prise depuis plus d'un demi-siècle pour un principe
» unique qu'on a nommé extrait des plantes; cela est cer-
» tainement vrai pour les plantes astringentes et spéciale-
» ment pour les racines, les bois, les écorces, etc., qui ont
» ce caractère. Il seroit très-intéressant d'examiner avec soin
» et sous le rapport que nous indiquons ici les extraits qu'on
» prépare en pharmacie, et de rechercher si le nom d'ex-
» tractif, adopté depuis 1787 pour désigner un principe ho-
» mogène dans les plantes, doit rester dans l'état actuel de
» la science. En attendant qu'on se livre à ce travail utile,
» nous assurerons que les substances végétales qu'on em-
» ploie en teinture pour donner des brunitures et des pieds
» de couleur aux draps communs, contiennent une combi-
» naison de tannin et de matière animale. » M. Braconnot, à qui la chimie végétale doit plusieurs travaux intéressans, a pensé de son côté que l'extractif ne lui paroissoit être que le résultat d'un commencement de décomposition de la

matière colorante jaune des plantes (1). Avant M. Braconnot j'avois remarqué l'analogie qu'il y avoit entre cette matière jaune et l'extractif, puisque dans ma première analyse du pastel j'avois cru devoir l'appeler *matière extractive jaune* (2).

Je vais exposer maintenant mon travail sur l'analyse des feuilles de pastel.

ANALYSE.

1. On écrasa des feuilles de pastel dans un mortier de porcelaine avec un pilon de bois, et on les exprima dans un linge. Le marc fut pilé et exprimé plusieurs fois de suite. Quand il refusa de donner du suc, on le broya avec de l'eau et on l'exprima de nouveau. Le suc tenoit en suspension de la fécule verte, il rougissoit sensiblement le tournesol. Il fut filtré. Par ce moyen la fécule verte fut séparée. 100 grammes de feuilles de pastel pourvues de leur pétiole ont donné 4 gr. 95 de marc, 1,95 de fécule verte desséchée et 93,10 de suc. Je n'ai obtenu que 63,45 de suc pur par l'expression, les 29,65 restant ont été obtenus du marc broyé avec l'eau. 100 grammes de feuilles exposées à un air chaud jusqu'à ce que leurs parties vertes devinssent cassantes se sont réduits à 13,76 (3).

Je vais examiner successivement la fécule verte et le suc filtré.

(1) Tome 70 des *Annales de Chimie*.

(2) Tome 68 des *Annales de Chimie*.

(3) Dans cet état les feuilles étoient très-hygrométriques, car elles augmentèrent de plusieurs grammes lorsqu'on les mit dans une atmosphère humide.

EXAMEN DE LA FÉCULE VERTE.

2. Cette matière étoit d'un vert bouteille tirant au bleuâtre après avoir été desséchée, elle avoit une odeur assez forte. Elle étoit formée d'une *matière vé géto-animale*, du principe qui colore les feuilles en vert, et auquel on a donné le nom de *résine verte, de cire et d'indigo*. Je l'ai analysée de la manière suivante.

3. Je l'ai fait macérer pendant plusieurs jours dans de l'alcool. Celui-ci a dissous de la résine verte et s'est coloré en vert foncé. J'ai traité ensuite le résidu par l'alcool bouillant, le premier lavage étoit d'un beau vert. Il a déposé par le refroidissement de *la cire* colorée en vert. Cette coloration prouve une affinité réelle entre la résine verte et la cire, car l'alcool bouillant chargé de cette résine n'en laisse jamais précipiter lorsqu'il se refroidit. Le second lavage s'est comporté comme le premier, seulement la cire qu'il a déposée n'avoit qu'une légère couleur verte, par la raison que ce lavage ne contenoit point autant de résine que le premier et qu'à cause de cela celle-ci y étoit plus fortement retenue. Enfin l'on a obtenu des lavages qui ont déposé de la cire colorée en bleue par de l'indigo.

4. A mesure qu'on lavoit la fécule verte l'alcool prenoit une couleur qui tiroit de plus en plus sur le bleu. A cette époque une quantité notable d'indigo a commencé à se dissoudre. Comme ce principe n'est pas ou qu'infiniment peu soluble dans l'alcool froid, le lavage alcoolique par le refroidissement perdoit de sa couleur bleue en déposant de l'indigo;

mais malgré cela il restoit toujours une portion de ce principe en dissolution, laquelle y étoit retenue par l'affinité de la résine verte. Pour séparer cette portion, j'ai fait évaporer la dissolution, et j'ai mis le résidu en macération dans l'alcool; celui-ci a dissous la résine verte et a laissé la plus grande partie de l'indigo (1).

5. L'indigo qui se sépare par le refroidissement des lavages alcooliques est sous la forme de petites aiguilles pourpres semblables à celles de l'indigo sublimé. Pour le voir dans toute sa beauté, il faut l'exposer à un rayon de soleil et le regarder par reflexion. J'ai tout lieu de penser que l'affinité de la résine verte pour l'indigo, favorise la cristallisation de ce principe en retardant sa précipitation. Lorsque les cristaux d'indigo obtenus par la voie humide sont rassemblés sur un filtre, ils présentent des pellicules d'un très-beau pourpre.

6. J'ai fait bouillir pendant plus d'un mois 2 grammes de fécule verte avec de l'alcool sans pouvoir arriver à obtenir un lavage incolore; l'alcool qui ne se coloroit pas après cinq minutes d'ébullition, se coloroit après 10 minutes. Ces derniers lavages étoient d'un bleu superbe tant qu'ils étoient chauds, mais par la concentration et le refroidissement, ils perdoient la plus grande partie de leur couleur bleue en laissant déposer de l'indigo, ils restoit colorés en vert léger par un peu de résine verte.

7. La fécule verte qui avoit bouillie avec l'alcool étoit

(1) On pourroit peut-être employer la dissolution alcoolique de résine verte et d'indigo pour colorer en vert certaines liqueurs spiritueuses.

colorée en gris verdâtre. La résine verte et l'indigo qu'elle retient après ce traitement prouvent que la matière animale qui la forme pour la plus grande partie a beaucoup d'affinité pour ces deux principes.

Quant au marc qui étoit resté après l'expression des feuilles de pastel, c'étoit du ligneux mêlé de fécule verte.

8. Quoique l'indigo obtenu de la fécule verte soit au maximum d'oxydation, il ne faut pas en conclure que ce principe est saturé d'oxygène dans la feuille de pastel qui vient d'être cueillie; l'expérience suivante prouve qu'il y est, au moins en partie, à son minimum d'oxydation.

On remplit un ballon d'eau, on fait bouillir celle-ci pendant quelque temps, ensuite on la laisse refroidir; quand sa température est à 35° centig. on introduit dans le ballon des feuilles de pastel déchirées. On maintient la température du liquide à 35° pendant deux ou trois heures. L'eau devient jaune rougeâtre; elle dissout de l'indigo, des principes colorans jaune et rouge, etc.; on la fait passer dans une cloche remplie de mercure, ensuite on y mêle de l'eau de chaux bouillante, la couleur devient orangée; il se dépose peu à peu des flocons blancs qui tirent très-légèrement au verdâtre. Ce précipité est formé en grande partie de chaux, d'indigo au minimum, d'un peu de couleur jaune (la plus grande partie de celle-ci reste en dissolution quand on n'a pas mis trop de chaux), etc. La preuve que l'indigo de ce précipité est bien au minimum, c'est que si après avoir agité la liqueur on en fait passer la moitié dans une cloche contenant du gaz oxygène, le précipité devient bleu foncé, tandis que celui qui n'a pas eu le contact de l'oxygène ne se colore pas; il n'est

pas douteux que la nuance verdâtre de ce dernier ne soit due à un peu d'oxygène resté dans les liqueurs.

Il ne faut que peu d'oxygène pour oxyder l'indigo au minimum, car si l'on verse de l'eau de chaux non bouillie dans la liqueur jaune, on obtient un précipité qui paroît vert tant qu'il est suspendu dans la liqueur jaune où il s'est formé, mais qui est bleu quand il est déposé. D'après la première expérience, il est certain que c'est l'oxygène atmosphérique contenu dans l'eau de chaux qui a oxydé l'indigo. S'il en étoit autrement, pourquoi l'eau qui a digéré sur les feuilles de pastel ne seroit-elle pas verte, et pourquoi l'indigo qu'elle contient se décomposerait-il avec tant de rapidité, car on ne retrouve plus d'indigo dans cette liqueur abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures.

§ II.

EXAMEN DU SUC FILTRÉ.

9. Le suc étoit d'un jaune roux tirant au verdâtre. Je le mis dans une capsule de porcelaine et je l'exposai à la chaleur. A 44° centigrades, il commença à se coaguler; à 55° je le retirai du feu et je le filtrai. La matière qui resta sur le filtre a été prise par Rouelle et Proust pour du glutineux, par Fourcroy pour de l'albumine. Comme sa nature n'est pas encore parfaitement déterminée, je l'appellerai matière végétale animale : elle étoit colorée en vert par un peu de résine verte (1). Je parvins à la décolorer pour la plus grande

(1) Quand on filtre plusieurs fois de suite le suc de pastel on n'y trouve plus de résine verte. Celle-ci paroît donc y être en simple suspension.

partie au moyen de l'alcool. Je remis le suc filtré sur le feu; une assez grande quantité de matière végéto-animale se coagula. Cette substance au lieu d'être verte comme la première étoit d'une couleur rose assez agréable. A 70° centig. la coagulation parut complète; malgré cela je ne filtrai le suc que quand il eut éprouvé une chaleur de 90°.

Examen de la partie colorante de la matière végéto-animale.

10. La matière végéto-animale rose mise à macérer dans l'alcool à 34° céda à celui-ci une grande partie de sa couleur. L'alcool filtré, au bout de huit jours de macération, fut évaporé; sur la fin de l'évaporation on ajouta de l'eau, la liqueur se troubla, il se déposa une matière d'un rouge foncé. Quand tout l'alcool fut évaporé, on filtra l'eau. Celle-ci étoit d'une jaune rouge, elle étoit acide, en l'évaporant à siccité et reprenant le résidu par l'alcool on obtenoit une dissolution d'un rouge jaunâtre, il restoit un peu de matière jaunâtre qui m'a paru être une combinaison de couleur jaune et de matière végéto-animale.

11. La partie de la matière colorante qui avoit été précipitée par l'eau dans l'opération précédente, fut mise à digérer avec de l'eau. Ce liquide a enlevé deux principes colorans, l'un jaune et l'autre rouge qui étoient combinés à un acide; l'eau concentrée avoit une couleur d'un jaune rougeâtre, elle rougissoit le papier de tournesol, elle devenoit jaune orangé par la potasse et par l'eau de chaux qui en précipitoit des flocons de cette couleur; l'acide muriatique foible en précipitoit des flocons rougeâtres et la couleur du liquide

devenoit verte quand on n'avoit pas mis un excès d'acide; dans le cas contraire la couleur passoit au rouge.

12. Le résidu de la partie colorante qui avoit digéré avec l'eau, teignoit encore ce liquide, surtout par l'ébullition, mais la couleur n'étoit point aussi intense que celle des premiers lavages (11) : je le traitai par l'alcool, tout fut dissous à l'exception de quelques flocons qui m'ont paru être de la matière végeto-animale. La dissolution alcoolique mêlée à l'eau fut très-légèrement troublée, elle prit une teinte pourpre en perdant de sa transparence; cette dissolution évaporée se troubla, déposa des flocons rouges et laissa dans l'eau une couleur d'un rouge jaunâtre beaucoup moins foncée que celle de la matière qui avoit été enlevée par l'eau dans l'opération (11); les flocons rouges ne différoient de la substance qui avoit été dissoute par l'eau qu'en ce qu'ils ne contiennent pas ou que très-peu de couleur jaune.

13. La matière rouge est une combinaison d'acide et d'un principe colorant qui est probablement bleu quand il est isolé (1). *La matière verte* qui existe dans quelques indigo du commerce (2) et la *résine rouge* qui existe dans tous, ne sont peut-être que ce même principe altéré ou dans des états particuliers de combinaison; au reste, je compte soumettre

(1) Je pense que c'est ce même principe qui colore souvent en bleu violet la base du pétiole des feuilles de pastel, et qui a été pris pour de l'indigo par plusieurs auteurs. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau; sa dissolution est bleue, elle devient rouge par les acides et verte par les alcalis; en cela il diffère de la couleur rouge enlevée à la matière animale par l'alcool (10), car celle-ci devient jaune orangé par les alcalis; mais cette différence est probablement accidentelle.

(2) Ainsi que dans l'eau chaude à 35° qui a macéré sur les feuilles de pastel.

ces matières à un nouvel examen, parce que de nouvelles expériences m'ont fait penser que je ne les avois point envisagées sous leur véritable point de vue dans mon premier mémoire sur l'indigo.

14. Il suit de ce que je viens de rapporter que l'alcool froid avoit enlevé à la matière végeto-animale, 1°. une matière jaune; 2°. une matière rouge; 3°. un peu de matière végeto-animale.

15. La matière animale qui avoit été traitée par l'alcool froid, fut bouillie avec de l'alcool; celui-ci se teignit en rouge verdâtre; en le faisant évaporer il se précipita de l'indigo (1); il resta dans la liqueur un mélange de matière jaune et de matière rouge; la première dominoit; les derniers lavages alcooliques étoient jaunâtres. A cette époque ayant fait bouillir la matière animale avec de l'eau, j'obtins un lavage odorant qui m'a paru contenir le principe aromatique qui existe dans la plupart des crucifères, et de plus de la matière animale, de la couleur jaune et plusieurs sels calcaires qui se trouvent dans le suc de pastel. La matière animale qui avoit été soumise à l'action de l'alcool et de l'eau contenoit encore de la matière rouge.

Suc coagulé par la chaleur.

16. Le suc séparé de la matière végeto-animale qui avoit été coagulée par la chaleur, fut réduit par l'évaporation au tiers de son volume primitif. Il déposa un sédiment terreux

(1) Cet indigo n'étoit qu'en très-petite quantité, parce que la plus grande partie de ce principe se trouve dans la fécule verte.

qui fut séparé par le filtre. Je fis concentrer le suc quatre fois de suite, à chaque fois il y eut séparation de nouveau sédiment.

Des Sédimens terreux.

17. Les deux premiers sédimens étoient colorés en rose par la même substance qui teignoit la matière végéto-animale. Outre cette couleur ils contenoient encore de la couleur jaune et de la matière végéto-animale; je parvins à les purifier en les lavant avec de l'alcool et de l'eau, et en les pressant ensuite entre des papiers.

18. Les sédimens purifiés avoient toutes les apparences d'un sel terreux. Ils étoient sous la forme de petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau, car 200 grammes de ce liquide ne purent en dissoudre que 2 décigrammes. Cette dissolution précipitoit par l'oxalate d'ammoniaque, et ne troublait pas le muriate de barite. Le sel qui formoit les sédimens n'étoit donc pas du sulfate de chaux; il fut décomposé par la chaleur; le résidu qu'il laissa, combiné à l'acide sulfurique, donna une quantité de sulfate de chaux représentant 34 de chaux pour 100 de sel, en admettant qu'il y a 0,41 de base dans le sulfate de chaux.

19. Cette connoissance une fois acquise, je décomposai le sel calcaire par l'acide sulfurique. Une expérience préliminaire m'ayant appris que mon acide sulfurique (1) contenoit

(1) Il marquoit de 65 à 66 à l'aréomètre des acides. Je déterminai l'eau qu'il contenoit en le combinant à de l'arragonite pure.

0,24 d'eau, je fis bouillir 25 décig. de sel avec 14 décig. 1 c. d'acide sulfurique à 66° étendu dans une grande quantité d'eau. Je fis concentrer, je séparai du sulfate de chaux par la cristallisation, je mêlai la liqueur concentrée en sirop à l'alcool; celui-ci s'empara de l'acide végétal et laissa du sulfate de chaux. Je filtrai et je fis évaporer la liqueur que j'avois étendu d'eau afin d'aider la séparation de l'alcool par la chaleur. Le résidu de l'évaporation étoit sirupeux, je l'abandonnai à lui-même, au bout de quelques jours il donna des cristaux dont quelques-uns avoient la forme d'un prisme hexaèdre aplati et les autres celle d'un prisme à quatre pans. D'après les propriétés des acides végétaux, il étoit évident que si l'acide du pastel appartenoit à un acide connu, il devoit être de la nature de celui du tartre ou de celui du citron, car il n'y a que la dissolution aqueuse de ces deux acides qui puisse rester quelque temps sous la forme sirupeuse avant que de donner des cristaux. Pour comparer les propriétés de ces acides je fis des dissolutions d'acide du pastel, d'acide citrique et d'acide tartarique dans l'eau. L'acide étoit à l'eau dans la proportion de 1 à 10. Dans chaque expérience j'employai des quantités égales d'acide et de réactifs.

20. En versant de la potasse dans les acides de manière à ne pas les neutraliser, il ne se produisit aucun changement avec les acides du pastel et du citron, même au bout de trois jours, avec l'acide tartarique, au contraire, il se forma sur-le-champ une multitude de petits cristaux de crème de tartre. De là il résulte que l'acide du pastel n'est pas de la nature de celui du tartre.

L'acide du pastel et l'acide citrique ne donnèrent pas de

précipité par l'eau de chaux, l'acide tartarique, au contraire, en produisit un assez abondant. L'eau de chaux qui avoit été neutralisée par l'acide du pastel et par l'acide citrique ayant été exposée à la chaleur se troubla et déposa beaucoup de flocons.

L'eau de barite fut précipitée par les trois acides. Les précipités furent complètement redissous par un excès d'acide.

Le nitrate d'argent ne fut pas sensiblement précipité par l'acide du pastel et par l'acide tartarique. Il le fut un peu par l'acide citrique (1).

L'acide du pastel et l'acide citrique ne précipitèrent pas le sulfate de cuivre. L'acide tartarique le précipita au bout de quelque temps en une poudre d'un blanc bleuâtre.

Les trois acides ne précipitèrent pas le sulfate de fer au minimum : ils précipitèrent le nitrate de mercure et l'acétate de plomb.

21. De ces expériences il résulte que le sel calcaire qui s'étoit séparé du suc de pastel étoit du citrate de chaux. Comme ce sel est contenu assez abondamment dans le suc, et comme il se dépose par la chaleur de l'eau qui le tient en dissolution, je présume que le carbonate de chaux que l'on obtient des cendres de la matière végéto-animale provient d'une portion de sel qui se sépare avec celle-ci par l'action de la chaleur.

22. Les deux derniers dépôts qui s'étoient formés par la

(1) Il paroît que l'acide citrique que j'employai contenoit quelque corps étranger qui précipitoit l'argent, car Scheele et M. Vauquelin disent que l'acide citrique ne décompose pas le nitrate d'argent.

concentration du suc de pastel (16) étoient un mélange de citrate de chaux et de sulfate; ils étoient moins roses que les deux premiers dépôts.

23. Le suc d'où les sels calcaires avoient été séparés fut traité par l'alcool froid à 34°, puis par l'alcool bouillant jusqu'à ce que celui-ci n'eut plus d'action. Le résidu insoluble dans l'alcool fut délayé dans l'eau et filtré. Il resta sur le papier une matière gélatineuse rougeâtre qui fut presque complètement décolorée par l'eau bouillante. Cette matière étoit formée de *sulfate*, de *phosphate* et d'un peu de *citrate de chaux*. Je reconnus le phosphate de chaux par le procédé suivant : je calcinai les sels, je les dissolvis dans l'acide nitrique, et je précipitai la solution par l'ammoniaque; les flocons gélatineux que j'obtins furent traités par l'acide sulfurique étendu; je fis chauffer et j'ajoutai de l'alcool à la matière, il y eut séparation de sulfate de chaux. La liqueur alcoolique fut évaporée à siccité; le résidu fut mêlé à l'eau, et la solution qui en résulta, saturée d'ammoniaque et filtrée, se comporta comme un phosphate, elle précipita le nitrate d'argent en jaune, le nitrate de plomb en blanc. Ce dernier précipité, soufflé au chalumeau, se fonda en un globe vitreux qui cristallisa par le refroidissement.

24. La liqueur séparée de la matière gélatineuse (23) fut concentrée et ensuite mêlée à de l'eau. Il se sépara un peu de matière gélatineuse qui différoit de la première en ce qu'elle étoit plus colorée, et qu'elle contenoit plus de phosphate de chaux. La liqueur filtrée fut concentrée et abandonnée à elle-même, il se forma un assez grand nombre de petits cristaux brillans. Je mêlai un peu d'eau à la liqueur

et je la mis sur un filtre. J'obtins par ce moyen *un liquide épais d'une couleur brune jaunâtre*. La matière restée sur le filtre fut lavée, le résidu étoit formé de *sulfate et de phosphate de chaux*; le lavage contenoit, outre des principes végétaux, du *sulfate de potasse*, qui cristallisa par l'évaporation. En lavant ces cristaux à l'eau froide, en les pressant dans des papiers, et en les faisant dissoudre dans l'eau, on les obtint dans un grand état de pureté.

Examen du liquide épais d'une couleur brune jaunâtre.

25. Ce liquide étoit acide, on le traita par l'alcool bouillant jusqu'à ce que celui-ci n'eut plus d'action; l'alcool enleva une matière jaune et beaucoup de nitrate de potasse. Le résidu fut délayé dans l'eau et filtré, il resta sur le papier une *gelée d'un rouge brun*, que je pris au premier aspect pour le principe végétal qu'on a appelé *gélatine* ou *gelée*, mais qui n'en étoit point, ainsi qu'on va le voir.

Examen de la gelée d'un rouge brun.

Elle étoit demi-transparente; l'eau bouillante lui enleva une *matière animale*, que je ne crois point semblable à celle qui s'étoit coagulée par la chaleur (9), *un acide libre* de nature végétale, *une couleur jaune, de la chaux*. La gelée lavée à l'eau bouillante étoit toujours acide, elle donna à la distillation tous les produits d'une matière animale. Le charbon qu'elle laissa ne donna à l'eau qu'un atome de matière alcaline, d'où il suit que l'acide de la gelée n'étoit pas le phosphorique. Le charbon lavé fut incinéré, on éprouva la plus grande difficulté pour le brûler complètement, et en

cela il se rapprochoit des charbons animaux. La cendre qu'il laissa étoit d'un blanc jaunâtre, elle fut dissoute avec effervescence par l'acide muriatique; la dissolution étoit colorée en jaune par du fer, l'ammoniaque en précipita du *phosphate de chaux* mêlé d'*oxide de fer* et à ce qui m'a paru d'*oxide de manganèse*. La dissolution, séparée de son précipité, fut évaporée à siccité, le résidu qui n'étoit qu'en très-petite quantité, dissous par l'acide sulfurique donna du *sulfate de magnésie* mêlé d'un peu de chaux et de manganèse; il suit de là que la gelée étoit formée de *phosphate de chaux, de fer, de magnésie, de manganèse* unis à une combinaison de *matière animale de couleur jaune*, et d'un *acide de nature végétale*.

26. Plusieurs essais que je ne rapporterai pas m'ayant fait connoître que le liquide brun d'où la gelée avoit été séparée contenoit *un acide libre, un principe colorant jaune* semblable à celui qui avoit été dissous par l'alcool, *un principe volatil qui avoit l'odeur de l'osmazôme*, et qui se faisoit sentir quand on chauffoit le liquide brun, et une matière animale, je fis les expériences suivantes, pour déterminer la nature des substances minérales qui pouvoient exister dans ce liquide. Je fis évaporer une portion de cette liqueur à siccité, et je brûlai le résidu : j'obtins une cendre qui contenoit *du carbonate, du phosphate de potasse* et un atome de *sulfate, des phosphates de chaux et de magnésie, du fer qui paroissoit être à l'état de phosphate*, et un peu de *carbonates de chaux et de magnésie*. D'après la présence des phosphates dans cette cendre, je soupçonnai que l'acide libre du liquide brun pouvoit bien être le phosphorique.

Pour savoir si cela étoit exact, je pensai qu'en saturant cet acide par l'ammoniaque, je précipiterois les phosphates terreux, et qu'alors je retrouverois l'acide phosphorique dans la liqueur, si toutelois cet acide existoit.

27. Je versai dans une certaine quantité de liquide brun de l'ammoniaque, il se forma un précipité cristallin brillant. J'abandonnai la liqueur à elle-même pendant trente heures, et ensuite je la filtrai. Le précipité avoit toutes les propriétés *du phosphate de magnésie et d'ammoniaque*, et ce qui m'étonna beaucoup ce fut de n'y trouver que des traces de phosphate de chaux, car il étoit soluble presque en totalité dans l'acide sulfurique. La liqueur, séparée du phosphate triple, fut évaporée à siccité dans une capsule de platine et le résidu fut chauffé au bain de sable, de manière à charbonner la matière végétale. Le charbon fut lavé à l'eau bouillante, ensuite incinéré; la cendre fut lavée et le lavage fut réuni à celui du charbon. Comme le lavage contenoit encore un peu de matière végétale qui n'avoit pas été complètement charbonnée, on le fit évaporer à siccité, on le chauffa, ensuite on le traita par l'eau. Il y eut un résidu charbonneux qui contenoit de la chaux et de la magnésie. L'eau contenoit du *carbonate de potasse*, lequel provenoit pour la plus grande partie du nitrate de potasse qui étoit resté dans le liquide brun et peut-être de la décomposition d'un sel végétal. Je saturai le carbonate par l'acide nitrique; je fis évaporer à siccité et je mêlai le résidu à la dissolution d'argent; il n'y eut pas de précipité; d'où il résulte qu'il n'y avoit pas d'acide phosphorique, qu'en conséquence le phosphate de potasse obtenu de l'expérience (26) provenoit de la décom-

position des phosphates terreux par la potasse, et en second lieu que l'acide libre du liquide brun n'étoit pas de l'acide phosphorique, mais un acide végétal qui avoit été décomposé par la chaleur.

28. La cendre du liquide brun qui avoit été lavée (27), fut dissoute avec une légère effervescence par l'acide nitrique; cette dissolution donna avec l'ammoniaque un précipité abondant de *phosphate de chaux*, mêlé de *fer*. La liqueur nitrique précipitée par l'ammoniaque fut évaporée à siccité, le résidu fut rougi, ensuite traité par l'acide sulfurique, on obtint par ce moyen du sulfate de chaux mêlé d'un peu de sulfate de magnésie.

Il faut que l'acide phosphorique et la chaux qui se trouvent dans le liquide brun soient dans un état particulier de combinaison, car s'il en étoit autrement l'insolubilité du phosphate de chaux devoit déterminer leur séparation lorsqu'on vient à saturer le liquide brun par l'ammoniaque. Comme cette précipitation n'a pas lieu, il faut en conclure que le phosphate de chaux ou ses élémens forment une combinaison qui est soluble, indépendamment de l'acide du liquide brun. J'ai tout lieu de penser que ce phosphate ou ses élémens sont unis avec une combinaison de couleur jaune de matière animale et d'acide, qui est insoluble dans l'alcool, et qui forme en grande partie le liquide brun. Quant au phosphate de chaux qui a été séparé dans les expériences décrites (23, 24, 25), il me paroît évident qu'il étoit dissous par la matière colorante jaune soluble dans l'alcool, car on a dû remarquer que l'on séparoit de ce sel à mesure que l'on dissolvoit de la matière jaune dans l'alcool.

29. Pour savoir s'il y avoit de l'acide acétique dans le liquide brun, je distillai celui-ci avec de l'acide sulfurique. Je n'obtins pas d'acide acétique; le résidu de la distillation déposa beaucoup de sulfates de chaux et de potasse provenant de la décomposition du phosphate de chaux et du nitrate de potasse; le liquide que je séparai de ces cristaux ayant été mêlé à plusieurs reprises à de l'alcool laissa précipiter d'abord beaucoup de sulfates de chaux et de potasse, et ensuite du sulfate de magnésie qui m'a paru combiné avec du sulfate de potasse. Ce sulfate de magnésie étoit mêlé à une *matière visqueuse* qui avoit quelque ressemblance avec *les gommes*, car elle étoit soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, elle donnoit à la distillation un produit acide : sa dissolution dans l'eau se moissoit; elle retenoit de l'acide, de la matière animale et de la couleur jaune. Ce qui avoit été dissous par l'acool étoit formé d'acide nitrique, d'acide phosphorique, de couleur jaune et de matière animale.

30. Différens essais m'ayant fait soupçonner l'existence du sucre dans le liquide brun, j'analysai celui-ci par l'acétate de plomb. Je le précipitai par des quantités fractionnées d'acétate et de sous-acétate (1) de plomb; les deux premiers précipités étoient moins jaunes que le troisième, ils tiroient sensiblement au brun. Le quatrième qui avoit été obtenu avec le sous-acétate étoit presque blanc. Les deux premiers précipités étoient formés d'oxyde de plomb, d'acide phos-

(1) Quand on veut précipiter le plus qu'il est possible de matière par le plomb, il faut employer le sous-acétate. Dans ce cas l'excès d'acide acétique qui est mis à nu étant moins considérable que quand on opère avec l'acétate ordinaire, il y a moins de matière à rester en dissolution.

phorique, de couleur jaune, de matière animale et de la matière qui m'a paru gommeuse; les deux autres étoient formés des mêmes substances, avec cette différence qu'ils contenoient plus de matière gommeuse et moins de matière animale.

31. La liqueur qui avoit été précipitée par l'acétate de plomb, fut passée à l'hydrogène sulfuré. Elle contenoit *du sucre liquide*, ainsi que je l'avois soupçonné, et de plus de la couleur jaune, de la matière animale, des acétates de chaux et de magnésie, et du nitrate de potasse.

32. Il suit de tout ce que je viens de rapporter, que le liquide brun est formé de *nitre*, de *phosphates de chaux*, de *magnésie* et de *fer*, d'une *couleur jaune*, d'une *matière qui m'a paru gommeuse*, de *sucre liquide*, de *matière animale*, que je crois différente de celle qui se coagule par la chaleur, d'un *acide végétal* qui pourroit être l'acétique rendu fixe par sa combinaison avec la couleur jaune et la matière animale. Il est probable qu'une partie des bases est unie à cet acide.

De la partie du suc de Pastel soluble dans l'alcool.

33. L'alcool qui avoit macéré sur l'extrait de pastel (23) fut distillé, le produit sera examiné plus bas (34). Le résidu de la distillation fut traité de nouveau par l'alcool. Je séparai la partie qui fut dissoute, par le filtre. Le résidu ne différoit du liquide brun (25) qu'en ce qu'il contenoit plus de couleur jaune, presque pas de phosphate de chaux et beaucoup plus de phosphate de magnésie et de nitrate de potasse. Ce qui avoit été dissous par l'alcool fut concentré,

puis mêlé à l'eau et doucement chauffé. Au moment où l'on ajouta l'eau, il se fit un *précipité brun marron* qui se rassembla sur lui-même par l'action de la chaleur et qui parut éprouver un commencement de fusion.

34. Le produit de la distillation (33) étoit acide. Il rougissoit sensiblement la teinture de tournesol (1). Il avoit une odeur particulière. Lorsqu'on le regardoit en masse on apercevoit une légère nuance de bleu. Pour déterminer la nature de son acide je le fis digérer sur de la magnésie caustique pendant plusieurs jours, et ensuite je le filtrai et le distillai. L'alcool distillé n'étoit plus bleu, celui qui passa d'abord contenoit une quantité notable d'ammoniaque qu'on pouvoit reconnoître par l'hématine, par le tube imprégné d'acide muriatique, et à l'odorat. L'alcool qui passa ensuite contenoit moins d'ammoniaque; il avoit une odeur piquante et sulfurée qui ressembloit au raifort, et je ne doute point qu'il ne contint un principe aromatique analogue à celui des crucifères.

Le résidu de la distillation avoit une couleur bleue très-sensible, mais lorsqu'on le fit évaporer cette couleur passa au vert et au jaune et il déposa des flocons verdâtres. La propriété la plus remarquable qu'il me présenta fut celle

(1) Je dois prévenir que l'alcool que j'emploie dans mes analyses végétales provient d'eau-de-vie de vin à 32°, que je mets en macération avec la magnésie jusqu'à ce que l'acide acétique qui s'y trouve soit neutralisé. Ensuite je distille et j'éprouve toujours le produit par le tournesol et l'hématine avant de m'en servir. J'ai reconnu l'acétate d'ammoniaque dans de l'eau-de-vie qui m'avoit été vendue comme eau-de-vie de vin, mais qui étoit un mélange d'eau-de-vie de cidre, de poiré, etc., ainsi que l'ai appris depuis mon expérience.

d'exhaler une odeur d'osmazôme, comme cela étoit arrivé dans l'évaporation du liquide brun. Dès lors je ne doutai plus que cette odeur ne fut due à un principe particulier. De ce que ce principe a l'odeur de l'osmazôme, je n'en conclusai pas qu'il est de la même nature que celui-ci, mais je crois pouvoir dire que dans *le liquide brun* (26) qui n'a pas été complètement épuisé par l'alcool il existe un principe qui est à ce liquide ce qu'est l'osmazôme à l'extrait de viande. Ce principe doit exister dans d'autres végétaux et je compte rechercher sa présence dans les crucifères. J'ignore si c'est à lui que l'alcool doit sa couleur bleue. Outre ce principe, le résidu de la distillation contenoit beaucoup d'acétate de magnésie ; d'après cela on voit qu'il y avoit quatre substances dans l'alcool : 1°. de *l'acide acétique* qui dominoit ; 2°. de *l'ammoniaque* ; 3°. *un principe odorant analogue à celui des crucifères* ; 4°. *un autre principe ayant l'odeur d'osmazôme.*

35. La liqueur séparée par le filtre du précipité *brun marron* (33) fut concentrée en sirop épais et ensuite abandonnée à elle-même. Par le refroidissement et le repos elle laissa cristalliser du *nitrate de potasse*, qui fut séparé de l'eau-mère. Celle-ci fut étendue d'eau, elle donna un précipité brun un peu moins foncé que celui obtenu dans l'opération (33), la liqueur séparée du précipité donna de nouveaux cristaux de nitre. On répéta plusieurs fois ces opérations de manière qu'on arriva à un terme où la liqueur concentrée ne donnoit plus de nitre par la cristallisation et ne précipitoit plus que très-peu de matière brune marron par l'addition de l'eau. La saveur de cette liqueur m'y ayant fait recon-

noître la présence du nitrate de potasse, je la mêlai à de l'alcool à 34°; par ce moyen je précipitai une assez grande quantité de nitre. Tous les cristaux de ce dernier sel obtenus dans plusieurs opérations furent redissous dans l'eau; je mêlai cette dissolution à de l'alcool; le nitre se précipita alors en petites aiguilles assez blanches, il resta dans la liqueur un mélange de nitre et de *muriate de potasse*; j'obtins ce dernier cristallisé en prismes quadrangulaires et en cubes.

J'examinerai d'abord la liqueur d'où le *précipité brun marron* et le nitre avoient été séparés; je l'appellerai *extrait alcoolique*; j'examinerai ensuite le *précipité brun marron*.

Examen de l'extrait alcoolique.

36. Cette liqueur que l'on avoit mêlée à de l'alcool pour en séparer du nitre (35), fut concentrée et ensuite mêlée à l'eau. Il y eut encore un peu de matière marron qui se sépara. La liqueur filtrée contenoit *un acide libre*; elle étoit colorée en jaune rouge, par un *principe colorant* semblable à celui qui se trouve dans la partie du suc de pastel insoluble dans l'alcool (1). Ce principe se fixoit facilement sur la soie et la laine alunées, il les teignoit en un jaune qui tiroit un peu au fauve. La noix de galle et l'acide muriatique oxygéné en faisant un précipité dans cette liqueur sembloient y annoncer l'existence de la *matière animale*.

37. L'acide sulfurique à 40° précipitoit de cette liqueur une combinaison formée d'*acide*, de *matière animale* et de *couleur jaune*. La liqueur d'où ce précipité avoit été séparé donna de l'*acide acétique* à la distillation.

(1) Voyez l'examen du liquide brun (26).

38. L'acide acétique se comportoit à peu près comme l'acide sulfurique; un excès d'acide redissolvoit le précipité qu'il avoit d'abord formé, mais en faisant concentrer et ensuite en ajoutant de l'eau le précipité se reformoit. Cela explique ce qui se passe dans plusieurs sucres végétaux très-acides; lorsqu'on les fait concentrer l'acide retient la matière animale qui tend à se séparer par l'évaporation, et ensuite lorsqu'on vient à affoiblir l'acide il se sépare de la matière animale qui est presque toujours combinée à de l'acide et à quelque principe colorant.

39. La potasse et la chaux firent tourner la couleur de la liqueur au jaune verdâtre, et y démontrèrent l'existence de l'*ammoniaque*.

40. Le nitrate d'argent y démontra l'existence de l'acide muriatique, et le nitrate de barite fit connoître qu'elle ne contenoit pas d'acide sulfurique.

41. Des essais que je viens de rapporter il suit que la liqueur d'où le précipité marron avoit été séparé contenoit de l'*acide acétique libre* et à ce qu'il paroît en combinaison, un *principe colorant jaune*, de la *matière animale* (1), de l'*ammoniaque* et de l'*acide muriatique*. Pour connoître les bases qui pouvoient exister dans cette liqueur avec l'ammoniaque, je fis évaporer une certaine quantité de cette dernière en consistance d'extrait. Cet extrait étoit très-déliquescent. Il fut sur-le-champ introduit dans une cornue de

(1) J'ignore si cette matière animale est la même que celle qui existe dans le liquide brun et qui m'a paru différer de celle qui se coagule par la chaleur et que j'ai appelée matière végéto-animale.

verre; à une douce chaleur il se fondit, se gonfla beaucoup. Il se dégagèa un liquide jaune acide, ensuite des vapeurs huileuses qui contenoient beaucoup de carbonate d'ammoniaque. Je ne trouvai pas de muriate d'ammoniaque dans ce produit, l'acide muriatique étoit donc uni à une autre base qu'à l'alcali volatil.

42. Le charbon obtenu de la distillation précédente fut lavé à l'eau. Le résidu fut incinéré et lavé, le lavage de la cendre fut réuni à celui du charbon. Ces lavages étoient formés de *prussiate*, de *carbonate*, de *muriate* et d'un atome de *sulfate de potasse*. La cendre, insoluble dans l'eau, n'étoit qu'en petite quantité; elle étoit blanche et formée pour la plus grande partie de *magnésie*, d'un peu de *chaux* et d'un atome de *fer* et de *manganèse*.

43. Il ne faut pas croire que toute l'ammoniaque obtenue dans la distillation précédente (41) provint de celle qui existoit dans l'extrait et de celle qui s'étoit formée aux dépens de la matière animale, une partie fut produite par la décomposition d'un reste de nitrate de potasse qui n'avoit pas été précipité par l'alcool (35). C'est aussi à ce nitre, à de l'acétate de potasse et peut-être à un autre sel végétal qu'il faut attribuer le prussiate et le carbonate de potasse trouvés dans le résidu de la distillation. Il me paroît certain que l'ammoniaque de l'extrait étoit combinée à l'acide acétique, car, comme je l'ai dit, on n'obtint pas de muriate de cet alcali dans les produits de la distillation. Les autres bases étoient à l'état d'acétates ou combinées à un autre acide végétal dont je parlerai dans un moment.

44. Ayant vu que l'acétate de plomb faisoit dans la liqueur

alcoolique des précipités de couleurs différentes, suivant la quantité dans laquelle il étoit employé, j'essayai d'isoler le principe colorant jaune au moyen de ce sel. Mes expériences n'eurent pas le succès que je pouvois en attendre, mais comme ce sel est un des réactifs les plus usités en chimie végétale, il est bon d'examiner sa manière d'agir et d'en tirer des conclusions relatives à son emploi.

45. Le premier précipité que j'obtins avec l'acétate de plomb étoit d'un brun roux, le second étoit moins brun, le troisième étoit jaune; enfin en versant dans la liqueur, saturée d'acétate de plomb, du sous-acétate il se fit un précipité citrin.

46. La liqueur précipitée par l'acétate de plomb fut passée à l'hydrogène sulfuré, puis évaporée; elle donna des cristaux de *nitrate de potasse*, et un liquide roux qui avoit une saveur douce, piquante et un peu amère. L'alcool précipita de ce liquide des *flocons gris*. La liqueur évaporée et mêlée à l'alcool précipita de nouveaux flocons. Ces flocons m'ont paru être formés de *matière animale* pour la plus grande partie, de *gomme*, de *couleur jaune*, et d'un peu d'*acide*; ils étoient en partie solubles dans l'eau. Cette solution étoit brunè, elle précipitoit l'acétate de plomb en jaune brun, elle précipitoit par l'acide sulfurique, abondamment par la noix de galle, elle rougissoit légèrement le papier de tournesol. La cendre de ces flocons étoit du carbonate de chaux mêlé d'un atome de fer.

47. La liqueur d'où les flocons avoient été séparés par l'alcool, évaporée, donna du nitrate de potasse cristallisé. L'eau-mère de ces cristaux étoit d'un jaune rouge. Elle donnoit avec l'acétate de plomb un premier précipité gris jau-

nâtre et un second d'un beau jaune. Il suit de là que toute la couleur jaune n'avoit pas été précipitée par l'acétate de plomb dans l'expérience précédente (45), et cela parce que l'excès d'acide acétique mis à nu avoit retenu du précipité en dissolution ou bien s'étoit opposé à sa formation. D'après cela on conçoit la raison pour laquelle, lorsqu'on a eu chassé par l'évaporation l'excès d'acide acétique de la liqueur passée à l'hydrogène sulfuré, on a obtenu de cette liqueur un nouveau précipité avec l'acétate de plomb.

48. La liqueur (47), outre la *couleur jaune* et le *nitrate de potasse*, contenoit encore *de la matière animale* et sans doute *du sucre liquide*, et un peu d'un *acide* dont je parlerai plus bas.

49. Le premier précipité fut délayé dans l'eau et ensuite soumis à un courant d'hydrogène sulfuré. Le liquide que l'on obtint étoit d'un jaune brun, il contenoit un acide, du principe colorant jaune et de la matière animale. Le second précipité ne différoit de celui-ci que par une moins grande proportion de matière animale.

50. Les deux autres précipités traités comme les deux premiers donnèrent des liqueurs acides plus jaunes et moins brunes que celles obtenues de ceux-ci. La liqueur (1) du quatrième précipité contenoit peu de matière animale. Au moyen de l'alcool j'en ai séparé une substance qui m'a paru de nature gommeuse, car elle étoit insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau et donnoit de l'acide à la distillation.

(1) Dans une expérience j'ai obtenu de cette liqueur évaporée des cristaux très-brillans lamelleux que je n'ai pu déterminer à cause de leur petite quantité.

51. Lorsqu'on fait évaporer les liqueurs obtenues des précipités précédens, elles se couvrent de pellicules et déposent des flocons qui sont une combinaison de matière animale, de couleur jaune et d'acide; à mesure que la liqueur se concentre l'acide acquiert assez d'énergie pour redissoudre au moins une partie du précipité. Si l'on verse de l'eau dans l'acide concentré, l'énergie de l'acide diminuant, le précipité reparoît. J'ai essayé d'obtenir l'acide à l'état de pureté en faisant concentrer la liqueur, l'étendant d'eau, ensuite la filtrant et traitant la liqueur filtrée et évaporée par l'alcool; mais j'ai toujours eu un acide incristallisable qui étoit combiné avec de la matière animale et de la couleur jaune. J'ai trouvé à cet acide le plus grand nombre des propriétés de l'acide malique, mais malgré cela je suis bien loin de prononcer sur sa nature parce qu'il est très-possible qu'un acide cristallisable, tel que le tartarique et le citrique, forme une combinaison incristallisable avec un principe colorant et une matière animale, et qu'alors il présente les propriétés de l'acide malique. Il est possible même que l'acide acétique soit susceptible d'une pareille combinaison. C'est au reste ce que je me propose d'examiner dans les recherches que j'ai entreprises sur plusieurs matières colorantes jaunes.

52. D'après ce que je viens de rapporter (49, 50) on voit que les précipités obtenus avec l'acétate de plomb étoient à très-peu près les mêmes; ils ne différoient guère entre eux que par la proportion des principes végétaux qui les formoient. D'après la solubilité de la combinaison de la matière végétale animale avec l'oxyde de plomb qui est moins grande que celle des combinaisons du même oxyde avec le principe co-

lorant et l'acide, il est évident que les premiers précipités doivent contenir plus de matière animale que les derniers. Mais deux causes paroissent s'opposer à ce qu'on obtienne une séparation exacte de ces principes au moyen de l'acétate de plomb : la première est l'affinité de la matière animale pour l'acide et le principe colorant qui ne permet pas à ces principes d'obéir parfaitement à la force de cohésion qui leur est propre dans l'état d'isolement; la seconde est la difficulté qu'il y a à opérer un mélange exact du suc végétal et de l'acétate de plomb; car, quelque soin que l'on apporte à faire ce mélange, il y a des portions de suc qui cèdent à l'oxyde de plomb la matière animale, le principe colorant et l'acide dans la même proportion où ces substances existent dans le suc; quand on vient ensuite à agiter ce précipité avec la liqueur, il n'est plus possible de redissoudre l'acide et la couleur qui sont précipités, et de remplacer ces deux matières par la matière animale qui reste en dissolution.

Examen du précipité marron.

53. Ce précipité fut lavé à l'eau chaude à 40° jusqu'à ce que ce liquide ne prit qu'une couleur jaune très-légère. Le lavage rougissoit le tournesol. Il avoit une couleur rousse. Je le fis concentrer, il se couvrit de pellicules et se troubla en refroidissant. Ce lavage filtré présenta toutes les propriétés d'une dissolution de principe que l'on a appelé *extractif*, et la partie insoluble dans l'eau étoit analogue à ce qu'on a appelé *extractif oxygéné*.

Lavage du précipité marron.

54. Le lavage du précipité marron précipitoit des flocons

d'un jaune roux par les acides sulfurique, muriatique, acétique, etc., etc.

L'acide muriatique oxygéné y faisoit un précipité abondant qui paroissoit être de la matière animale.

L'eau de chaux et l'eau de barite faisoient tourner la couleur du lavage au jaune verdâtre et faisoient un précipité jaune foncé.

La potasse faisoit passer la couleur à l'orangé verdâtre sans y faire de précipité.

Le nitrate d'argent en précipitoit des flocons jaunâtres qui étoient solubles dans l'acide nitrique.

Une goutte d'acétate de plomb y faisoit un précipité roux; une plus grande quantité, un précipité jaune; la liqueur saturée d'acétate de plomb ordinaire donnoit un précipité jaune quand on la mêloit avec le sous-acétate de plomb. Cette action de l'acétate de plomb annonçoit que la couleur jaune étoit accompagnée d'une matière qui formoit avec l'oxyde de plomb une combinaison moins soluble que celle de cette couleur avec le même oxyde. D'après ce que nous avons dit plus haut (45, 49, 50), il paroissoit vraisemblable de penser que cette matière étoit de nature animale.

Le sulfate de fer au minimum en séparoit des flocons bruns, le sulfate de cuivre des flocons fauves.

La soie et la laine alunées, mises à digérer dans ce lavage, prenoient une couleur jaune fauve. Il paroît que le fauve étoit dû à la matière animale (1), car lorsqu'on teignoit la soie

(1) Je suis porté à croire que cette matière contient un peu de la matière rouge dont j'ai parlé précédemment (9, 10, 11, 12, 13), et qu'elle forme avec elle une combinaison moins soluble que celle qu'elle forme avec la couleur jaune.

et la laine dans un lavage qui avoit été précipité par quelques gouttes d'acétate de plomb, ces étoffes prenoient une couleur jaune beaucoup plus franche. On pourroit peut-être appliquer ce résultat à quelques opérations de teinture.

55. Il est évident que le lavage contenoit *un acide* et *la couleur jaune* dont j'ai déjà parlé en traitant de la partie du suc de pastel soluble dans l'alcool (33, etc.); mais outre ces principes, il y avoit encore de la *matière animale*, de l'existence de laquelle on pouvoit s'assurer, en faisant concentrer le lavage et ensuite en le laissant refroidir. On obtenoit par ce moyen des pellicules et des flocons qui retenoient à la vérité de l'acide et du principe jaune, mais qui étoient formés pour la plus grande partie de *matière animale*, car ils donnoient à la distillation beaucoup de carbonate d'ammoniaque.

Cinquante parties de précipité marron ont donné 22 parties de matière soluble dans l'eau.

Précipité marron lavé à l'eau.

56. Le précipité marron qui avoit été lavé à l'eau chaude à 40° étoit d'une nuance plus foncée que celle qu'il avoit avant d'avoir été lavé. Il n'avoit presque pas de saveur, il avoit une légère odeur de plantes crucifères, il se ramollissoit par la chaleur, il rougissoit le papier de tournesol sur lequel on l'étendoit avec un peu d'eau. Il fut soumis à l'action de 225 grammes d'alcool bouillant, divisés en 15 portions égales. Les premiers lavages se troubloient par le refroidissement, ils étoient d'un rouge brun; les derniers étoient d'une jaune brun léger. Je vais passer à l'examen du résidu insoluble

dans l'alcool, je reviendrai ensuite aux lavages alcooliques.

Partie du précipité insoluble dans l'alcool.

57. Ce résidu bouilli dans l'eau colora ce liquide en jaune rougeâtre; on cessa les lavages lorsque l'eau parut n'avoir plus d'action sur lui. Ce fut dans cet état que je l'examinai. *Ce résidu* distillé éprouva un commencement de fusion; il donna beaucoup de carbonate d'ammoniaque, de l'huile brune concrète très-fétide; il laissa un charbon qui conserva la forme de la matière d'où il provenoit. Ce charbon incinéré donna du carbonate de chaux et de l'oxyde de fer.

58. *Ce résidu* étoit d'un brun noir; il rougissoit le papier de tournesol; il ne coloroit pas l'eau froide; 5 centig. bouillis avec 43 grammes d'eau ne la teignirent après un quart-d'heure d'ébullition que d'une couleur jaune brune extrêmement légère; cette eau encore chaude exhaloit une odeur assez forte, elle tenoit en dissolution de l'acide, de la couleur jaune et de la matière animale; la substance qui n'avoit pas été dissoute par l'eau ne différoit de celle qui s'y étoit dissoute que par plus de matière animale; cette substance coloroit encore un peu l'alcool bouillant.

59. *Ce résidu* bouilli avec l'acide muriatique lui communiqua une couleur brune. Il étoit dissous presque en totalité par la potasse liquide. Pendant que la dissolution s'opéroit, il se dégageoit une odeur analogue à celle qui se dégage lorsqu'on traite les matières animales par cet alcali.

Vingt-deux parties de précipité marron qui avoient été traitées par l'eau donnèrent cinq parties de résidu insoluble dans l'alcool.

Partie du précipité soluble dans l'alcool.

60. Tous les lavages alcooliques du précipité marron (56) furent réunis et distillés. L'alcool qui passa dans le ballon n'étoit point acide. Il avoit une odeur que je trouvai analogue à celle de certaines gommes résines. Je ne serois point éloigné de penser qu'il y eut du soufre dans ce produit. Le résidu de la distillation avoit déposé des flocons; je le versai dans une capsule et l'étendis d'eau, et par la chaleur je volatilisai tout l'alcool qu'il retenoit. Dans cette opération, il se sépara une *matière brune* qui étoit sous la forme de pellicules et de flocons demi-fondus, et il resta un *liquide d'un rouge brun* que je vais examiner.

Liquide d'un rouge brun.

61. Ce liquide avoit beaucoup de ressemblance avec le lavage aqueux du précipité marron (54). Comme lui il étoit formé d'*acide*, de *couleur jaune* et de *matière animale*. Il étoit évident que cette dernière y étoit en moindre proportion que l'acide et la couleur, car lorsqu'on avoit traité le précipité marron par l'alcool (56), celui-ci avoit séparé de la matière animale retenant encore à la vérité un peu de couleur et d'acide, et avoit dissous proportionnellement plus de couleur et d'acide que de matière animale. D'après la grande affinité de ces matières les unes pour les autres, je pensai que la combinaison qui étoit avec excès d'acide et de couleur pourroit bien précipiter la gélatine à la manière des corps que l'on a appelés *tannins*; en conséquence je mis le liquide rouge brun avec une dissolution de gélatine, sur-le-champ

les liqueurs se troublèrent (1). Ce fait confirme les idées que j'ai émises sur la nature du tannin. Il prouve qu'il y a dans les végétaux des substances qui précipitent la colle et qu'on ne peut absolument rapprocher de la noix de galle. Ce résultat appuie l'opinion de MM. Fourcroy et Vauquelin, sur l'extractif qu'ils ont présumé être une combinaison de matière animale et de tannin : mais il faut remarquer que la nature de l'extractif du pastel est différente de la combinaison observée par ces chimistes ; cette dernière est formée de la matière astringente qui se trouve dans la noix de galle, tandis que celle du pastel est formée d'une couleur jaune et d'un acide qui n'est pas le gallique.

Pellicules et Flocons.

62. Soupçonnant que la matière qui s'étoit séparée de la dissolution alcoolique sous la forme de pellicules et de flocons pouvoit être de nature résineuse, je la traitai par l'eau chaude à 40° plusieurs fois de suite. Ce fut après ce traitement que je l'examinai.

Cette matière étoit d'un jaune brun ; 5 centig. bouillis avec 40 grammes d'eau donnèrent un lavage fauve odorant, qui se troubla par le refroidissement, et qui contenoit de l'acide, de la couleur jaune et de la matière animale.

(1) Pour faire cette expérience il ne faut pas prendre la colle de poisson pure, parce que celle-ci contient un acide qui pourroit précipiter le liquide rouge brun, ni la colle-forte, parce que l'alcali de celle-ci empêcheroit le précipité de se former. Il faut préparer un mélange neutre de ces dissolutions. Dans l'expérience que je rapporte j'avois laissé dominer l'alcali de la colle-forte, afin d'éloigner toute influence de la part de l'acide.

63. Une partie de cette matière fut mise en macération avec 260 parties d'alcool à 36°. Après vingt-quatre heures, je décantai l'alcool et je le remplaçai par 260 parties de nouvel alcool. Je fis bouillir. Je continuai ce traitement jusqu'à ce que l'alcool n'eut plus d'action. Ce qui ne fut pas dissous étoit de la matière animale retenant encore de l'acide et de la couleur jaune.

64. Les deux premiers lavages alcooliques furent réunis et évaporés à siccité. Le résidu fut redissous pour la plus grande partie par l'alcool, à l'exception de quelques flocons de matière animale. La dissolution alcoolique devoit contenir la résine, si cette substance existoit. Cette dissolution étoit d'un rouge brun; elle ne se troublait presque pas lorsqu'on la mêloit avec de l'eau. Quand on la faisoit concentrer elle ne déposoit rien, mais dès qu'on y mettoit de l'eau, il se formoit des pellicules et des flocons semblables à ce qu'on a appelé *extractif oxygéné* (1). Il n'est pas douteux que cette précipitation ne fut due à l'affoiblissement d'un dissolvant, et non à une action de l'air, car s'il n'en étoit pas ainsi on ne voit pas ce qui auroit pu empêcher la solution alcoolique

(1) Je ne prétends pas dire que l'oxygène n'ait jamais d'action sur la matière qu'on a appelée *extractif*, parce qu'il y a plusieurs végétaux qui contiennent dans leur état de fraîcheur une substance incolore qui passe au jaune dès qu'elle a le contact de l'air et qui en s'unissant à de l'acide et à de la matière animale, forme une combinaison analogue à celle qu'on observe dans le pastel. J'ignore quelle est la nature de cette substance avant qu'elle ait eu le contact de l'oxygène; j'ignore si elle est le principe de toutes les matières colorantes jaunes qui existent dans un grand nombre de végétaux, et si elle est susceptible d'éprouver de nouveaux changemens par le contact de l'oxygène lorsqu'elle est passée au jaune.

de se troubler par l'évaporation, et on ne voit pas pourquoi l'oxygène se porteroit sur la matière végétale au moment où l'on ajoute de l'eau. La matière qui se déposa contenoit de la couleur jaune en grande quantité, de l'acide, et toujours de la matière animale, car lorsqu'on la distilloit on obtenoit du carbonate d'ammoniaque. Je l'ai traitée plusieurs fois par l'eau et par l'alcool, il m'a été impossible d'y trouver autre chose que les trois principes que je viens d'indiquer. Il est remarquable de voir l'alcool dissoudre une pareille combinaison à la manière des résines; cela prouve qu'on ne peut mettre trop de circonspection pour tirer des conclusions sur la nature des composés végétaux d'après quelques-unes de leurs propriétés.

65. Il suit de ces expériences que l'extractif du pastel est une combinaison triple de *principe jaune* et de *matière animale* et d'un *acide* que je présume être l'acétique, car lorsqu'on distille l'extrait alcoolique de pastel on obtient du vinaigre (34), et lorsque le résidu de cette distillation a été épuisé par l'eau du précipité marron, on obtient en versant de l'acide acétique un précipité analogue à ce dernier.

66. D'après ce que nous savons des affinités des matières animales pour les acides et pour les principes colorans, on pouvoit soupçonner la nature d'un extractif analogue à celui que je viens de décrire, car, où trouvoit-on l'extractif? dans les suc des plantes que l'on a fait coaguler; or, la coagulation ne sépare jamais la totalité des matières animales, le suc contient presque toujours un acide libre et un principe colorant, conséquemment ces corps doivent former une combinaison ternaire, vu leur affinité réciproque. Quand le

suc n'est point assez acide pour retenir toute la combinaison en dissolution, on obtient par l'évaporation des pellicules et des flocons qui ne sont que de la matière animale combinée à un peu d'acide et de couleur et souvent à un sel terreux. La nature de l'extractif du pastel explique pourquoi l'on a attribué à ce principe la propriété de teindre; pourquoi on lui a attribué celle d'être précipité par l'acide muriatique oxygéné; la première est évidemment due à un principe colorant, la seconde à la matière animale. Je suis loin de prétendre que toutes les matières que l'on a décrites sous le nom d'extractif soient semblables à celui du pastel, mais les considérations que je viens d'exposer me font présumer qu'il y en a un grand nombre dont la composition est analogue à la sienne.

RÉSUMÉ.

La fécule verte qui est en suspension dans le suc de pastel est formée de *cire* et d'une combinaison de *matière végétale-animale*, de *résine verte* et d'*indigo*.

Le suc de pastel exposé à une chaleur graduée, se coagule. Le premier coagulé est de la *matière végétale-animale* teinte par un peu de *résine verte*; le second est la même matière, mais teinte en rose par la *combinaison d'un acide avec un principe colorant*. Celui-ci devient jaune par les alcalis; j'ai soupçonné qu'il étoit bleu dans son état de pureté. Outre la matière colorante rose, le second coagulé contient une petite quantité d'*indigo* et de *couleur jaune*.

Le suc de pastel coagulé et évaporé laisse précipiter *du citrate* et *du sulfate de chaux*.

L'alcool appliqué au suc de pastel concentré prend une couleur jaune rougeâtre et sépare un liquide brun, qui contient, outre du *sulfate de chaux* et du *sulfate de potasse*, des *phosphates de chaux* et de *magnésie*, du *fer* et du *manganèse*, un *principe colorant jaune*, une *matière* qui m'a paru *gommeuse* d'après les essais que sa petite quantité m'a permis de faire, du *sucré liquide*, de la *matière animale* et un *acide libre* de nature végétale.

L'alcool qui a macéré et bouilli sur l'extrait de pastel donne à la distillation de l'*acide acétique*, de l'*ammoniaque* et des traces de deux *principes aromatiques*, dont l'un me paroît être analogue à celui qui se trouve dans les crucifères, et l'autre un principe particulier qui donne une odeur d'osmazôme à l'extrait aqueux de pastel qu'on fait évaporer. Lorsqu'on verse de l'eau dans le résidu de la distillation de l'extrait alcoolique, il se fait un précipité brun marron formé de *couleur jaune*, de *matière animale*, et d'un *acide* que j'ai présumé être l'*acétique*; les matières qui restent en dissolution dans l'eau sont du *nitre*, du *muriate de potasse*, des *acétates de potasse et d'ammoniaque*, de la *matière animale*, de la *couleur jaune*; ces deux dernières sont combinées à l'*acide acétique* et peut-être à un *autre acide*, car en précipitant cette dissolution par l'acétate de plomb et en décomposant le précipité on obtient un acide incristallisable qui est combiné avec la couleur jaune à la matière animale.

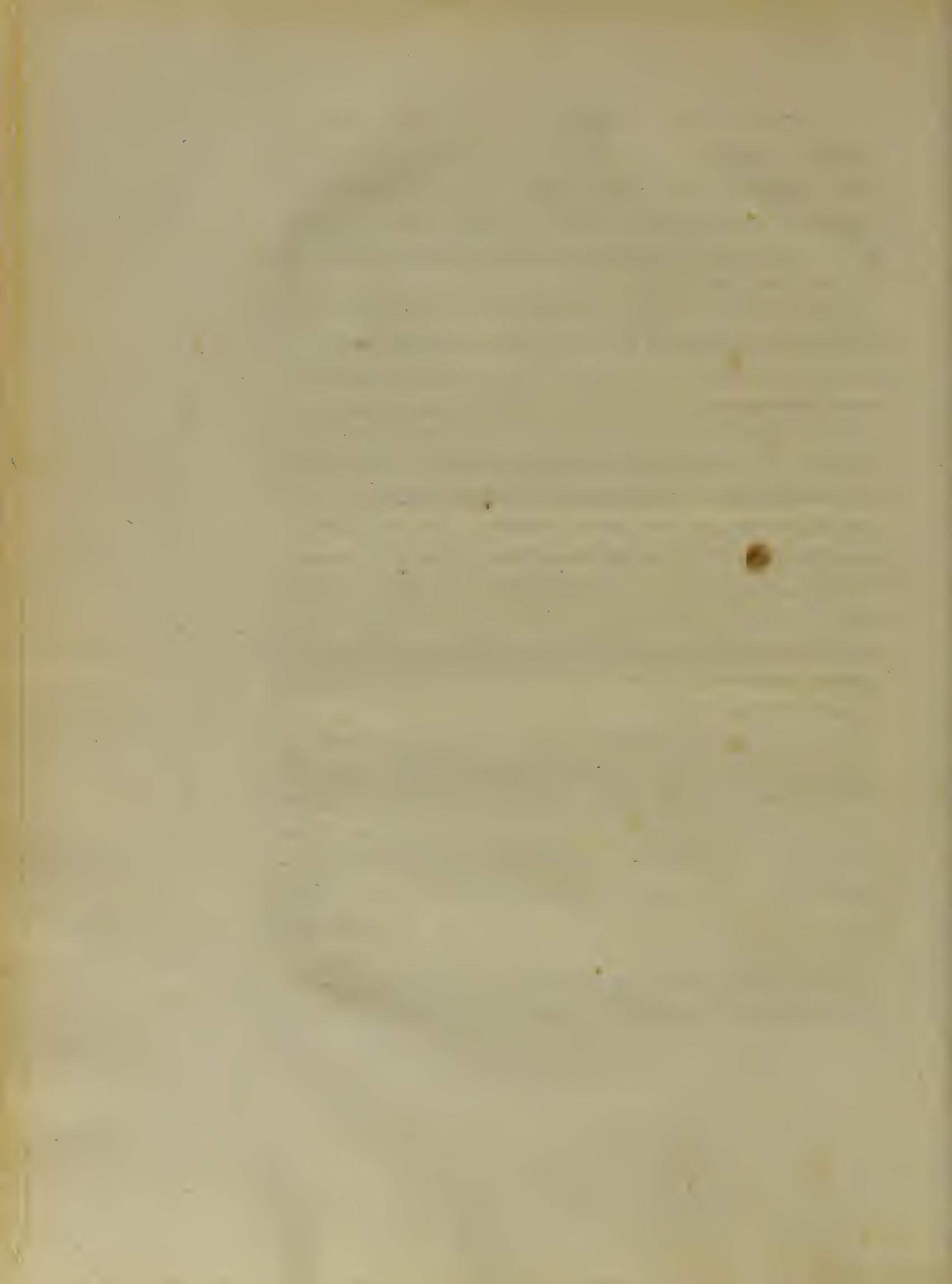
Nota. 1°. Dans ma première analyse du pastel j'avois obtenu de l'acide prussique du suc de cette plante distillé avec

de l'acide sulfurique, et j'avois dit que je n'étois pas certain que cet acide fut tout formé dans le suc ; aujourd'hui je puis assurer qu'il est produit dans l'opération par la réaction de l'acide nitrique du nitrate de potasse sur les matières végétales contenues dans ce suc.

2°. Il ne paroît pas y avoir de muriate d'ammoniaque dans le suc de pastel, ainsi que je l'ai dit dans mon premier travail, tout l'acide muriatique qu'on y trouve me paroît y être combiné à la potasse.

3°. J'ai obtenu du suc de pastel deux matières cristallisées dont je n'ai point parlé dans le cours de ce travail parce que je n'en ai pas eu assez pour pouvoir les examiner.

4°. Je compte publier dans un prochain mémoire plusieurs faits concernant la fermentation acéteuse du suc de pastel, la matière colorante jaune, la substance extractive, et le liquide brun.



FAITS ET OBSERVATIONS

Pour servir à l'Histoire des Combinaisons de l'Oxyde de plomb jaune avec les acides nitrique et nitreux.

Lus à la première classe de l'Institut le 29 juin 1812.

PAR M. CHEVREUL.

1. **M.** Proust ayant observé que le nitrate de plomb octaèdre bouilli avec des lames de ce métal étoit converti en un sel jaune feuilleté, en a conclu que le plomb s'étoit oxydé aux dépens de la litharge, base du nitrate octaèdre, et qu'en conséquence il y avoit un oxyde plus au minimum que celle-ci. M. Thomson, dans un travail sur le plomb, a repris l'examen du sel jaune décrit par M. Proust; il a été conduit par ses expériences à le regarder comme un sel qui ne différoit du nitrate octaèdre que par un excès de base. Dans son système de chimie, M. Thomson a renoncé à cette opinion pour adopter celle de M. Proust, mais en même temps il a fait observer que la quantité d'oxygène de l'oxyde au minimum différoit très-peu de celle de la litharge. Il n'a d'ailleurs ajouté aucun nouveau fait pour prouver l'existence d'un nouvel oxyde de plomb.

2. Dans un moment où l'esprit et l'expérience des chimistes recherchent avec soin les lois qui président à la combinaison des corps, j'ai été surpris du peu d'attention qu'on donnoit à un sel qui pouvoit contenir un oxyde nouveau et porter à quatre le nombre des oxydes d'un seul métal. Cette considération m'a engagé à résoudre les questions suivantes : Existe-t-il un oxyde de plomb moins oxydé que la litharge ? Si cet oxyde existe, quelle quantité d'oxygène contient-il et dans quel rapport cette quantité se trouve-t-elle avec celle qui constitue l'oxyde jaune, l'oxyde rouge et l'oxyde puce de plomb ?

3. La première recherche qui devoit m'occuper étoit l'analyse du nitrate de plomb octaèdre, car je ne pouvois déterminer la proportion d'oxygène que le plomb absorbe pour se dissoudre dans le nitrate qu'en connoissant parfaitement la proportion des élémens de ce sel, puisque c'étoit eux qui fournissoient au métal l'oxygène dont il avoit besoin. Je pris du nitrate octaèdre qui avoit été cristallisé deux fois. Je le lavai avec de l'eau, je le fis égoutter et je le réduisis en poudre. Je le séchai en l'exposant pendant plusieurs jours au soleil, et ensuite je le fis chauffer sur un papier. Ce nitrate fut divisé en plusieurs quantités exactement pesées pour servir aux diverses recherches que je vais exposer.

4. Je mis 5 grammes de nitrate dans un creuset de platine pesant 1 once 4 gros 43 grains. Je l'exposai à un feu gradué afin de réduire le sel à sa base. Je retirai le creuset du feu lorsqu'il ne se dégagea plus de vapeurs nitreuses. Je le pesai et je le chauffai de nouveau au rouge, pour voir si tout l'acide avoit été volatilisé. Lorsque je vis qu'il n'y avoit plus de

diminution de poids, je trouvai qu'il falloit mettre dans le bassin de la balance où étoit le creuset 1^{er}.65 pour rétablir l'équilibre. Ce poids représentant celui de l'acide contenu dans cinq grammes de nitrate, il s'en suit que ce sel est formé de

| | | |
|----------------|-------------|-----|
| Acide. | 33. | 100 |
| Oxyde. | 67. | 203 |

Résultat qui diffère très-peu de celui de M. Berzelius. Cet habile chimiste a trouvé

| | |
|----------------|---------|
| Acide. | 32,7775 |
| Oxyde. | 67,2225 |

5. Avant de commencer l'examen du sel jaune, je voulus connoître l'action de l'oxyde de plomb sur le nitrate de plomb. Je fis chauffer dans l'eau bouillante poids égaux de ces deux matières; je filtrai la liqueur encore chaude dans un flacon. Quand celui-ci fut rempli, je le fermai, afin que la liqueur n'eut pas le contact de l'acide carbonique de l'atmosphère. Par le refroidissement il se déposa des cristaux en écailles nacrées de nitrate de plomb (1). Ce sel a une légère saveur sucrée et astringente; il cristallise en écailles ou en petites aiguilles; il n'est point acide; quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans sa solution, on le réduit en nitrate octaèdre et en carbonate. 200 Parties de nitrate chauffées dans un creuset de platine ont perdu 39,72. Avant de décomposer ce sel je m'étois assuré qu'il ne laissoit plus dégager d'eau lorsqu'on le chauffoit dans un tube de

(1) J'appellerai ce sel *nitrate de plomb*, et le nitrate octaèdre *nitrate acide*.

verre fermé et très-long. Le nitrate est donc formé de

| | | |
|----------------|----------------|-----|
| Acide. | 19,86. | 100 |
| Oxyde. | 80,14. | 403 |

Cette analyse confirme la loi établie par M. Wollaston pour la combinaison des élémens des sels, car dans le nitrate de plomb on voit que la quantité de la base est double de celle contenue dans le nitrate acide.

6. Le nitrate de plomb diffère tellement du sel jaune par ses propriétés physiques, qu'il étoit impossible de les regarder comme identiques et d'adopter la première opinion de M. Thomson; et ce qui confirma la différence qui existoit entre ces deux sels, c'est qu'ayant préparé un peu de sel jaune, je vis qu'il dégageoit du gaz acide nitreux avec l'acide nitrique, tandis que le nitrate n'en dégageoit pas. De ce moment je pensai avec M. Proust qu'il y avoit un oxyde plus au minimum que la litharge.

7. Pour déterminer la quantité d'oxygène de cet oxyde, je mis dans un matras 350 grammes d'eau, 4 grammes de nitrate acide et 6 grammes de plomb coupé en petites lames. Je fis bouillir et j'eus soin de verser de l'eau bouillante dans le matras à mesure qu'il s'en évaporoit. La liqueur devint peu à peu d'un beau jaune, et au bout de deux heures d'ébullition la couleur étoit à son maximum d'intensité, après ce temps elle diminua peu à peu et finit par disparaître entièrement. Il se déposa, dans le cours de l'opération, une matière blanche qui ressembloit à de l'hydrate ou à du carbonate de plomb. Après une ébullition de douze heures, le nitrate paroissant n'avoir plus d'action sur le métal, je décantai rapide-

ment la liqueur dans un vase que je bouchai exactement : le plomb séché pesoit 0^{gr},6, il y avoit donc eu 5^{gr},4 de plomb de dissous par 4 gr. de nitrate. Ce résultat est bien éloigné de celui de Thomson qui dit que 100 grains de nitrate ne peuvent dissoudre que 44 grains de plomb.

8. Il étoit facile de déterminer la proportion des élémens de l'oxyde de plomb au minimum, puisqu'on savoit la quantité de métal qui avoit été dissoute par le nitrate acide; mais deux considérations m'empêchèrent de le faire : premièrement, la couleur jaune que le nitrate avoit prise en dissolvant du plomb étoit assurément due à la dissolution de ce métal; mais cette couleur ayant disparu, n'étoit-il pas vraisemblable que l'oxygène atmosphérique étoit la cause de cette décoloration? En second lieu, la matière blanche qui s'étoit déposée ne provenoit-elle pas de l'absorption de l'oxygène ou de celle de l'acide carbonique de l'air? Pour apprécier l'influence des agens extérieurs, je répétai l'expérience dans l'appareil que je vais décrire. Dans un matras semblable à celui qui avoit servi à l'expérience citée plus haut, je mis de l'eau bouillie avec 4 grammes de nitrate acide et 6 gr. de plomb. J'adaptai au matras deux tubes de verre, l'un en S, destiné à remplacer l'eau qui se vaporiseroit, l'autre doublement recourbé qui alloit s'engager dans la partie supérieure d'une cloche de verre remplie d'air. J'avois mis dans l'intérieur de cette cloche, qui reposoit dans un bain de lait de chaux, un verre à patte contenant un mélange de fer et de soufre humecté. Après trois jours l'oxygène de l'air des vaisseaux ayant paru absorbé ainsi que l'acide carbonique, je mis le feu sous l'appareil, et l'ébullition du liquide fut soutenue sans interruption.

pendant quatorze heures. Lorsque l'eau commença à bouillir elle devint jaune; *la couleur s'affoiblit après deux heures et disparut enfin.* Il y eut également, comme dans l'expérience précédente, *précipitation de matière blanche.* Il étoit évident d'après cela, que l'oxygène et l'acide carbonique de l'air n'étoient pas la cause de ces phénomènes. Quand l'opération fut terminée, je laissai reposer la liqueur et je la décantai dans un flacon qui fermoit exactement. Je passai de l'eau dans le matras pour en détacher *la matière blanche*, ainsi que le plomb qui n'avoit pas été dissous. Celui-ci, lavé et bien sec, pesoit 6 décigrammes. La poudre blanche fut traitée par l'acide nitrique foible, elle fut dissoute sans effervescence, à l'exception d'une poudre noire pesant 2 centigrammes, qui n'étoit autre chose que du sulfure de plomb. Comme ce sulfure faisoit partie du plomb employé dans l'expérience, il est clair qu'il faut le réunir à celui qui n'avoit pas été dissous; par conséquent les 4 grammes de nitrate avoient dissous 5^{gr},38 de métal. Comme les parois du matras étoient opaques, je les lavai avec de l'acide nitrique foible et je réunis ce lavage à la solution de la *matière blanche*; malgré ce lavage elles étoient toujours opaques; enfin en les regardant de près je m'assurai que le verre avoit été attaqué et dépoli, et ce qui m'en convainquit, c'est qu'en faisant évaporer la dissolution nitrique à siccité et en reprenant le résidu par l'eau, j'obtins 5 centig. de *silice*. La partie soluble dans l'eau du résidu étoit du nitrate de plomb, lequel contenoit 47 centig. d'oxyde jaune : la *matière blanche* étoit donc formée de *silice et d'hydrate de plomb*, retenant peut-être un peu d'acide.

9. La solution de nitrate de plomb acide qui avoit bouillie

sur le plomb et qui avoit été décantée dans un flacon déposa, après onze heures, des cristaux en aiguilles soyeuses, réunies en étoiles. Ils pesoient 5^{gr},95 après avoir été séchés. La liqueur où ils s'étoient formés, concentrée sans le contact de l'air donna à plusieurs reprises 2^{gr},71 de cristaux semblables aux précédens. Il resta une eau-mère contenant un peu de ce sel, ainsi que du *nitrite de potasse*, car l'acide sulfurique en dégagea de la vapeur nitreuse et le muriate de platine y fit un abondant précipité de sel triple de potasse. Je séparai presque tout le nitrite alcalin du sel de plomb au moyen de l'alcool. Ce résultat confirme bien la décomposition du verre observée plus haut et semble démontrer que les 47 centig. d'oxyde contenus dans la *matière blanche* avoient été précipités de la solution du nitrate par l'alcali du verre qui s'étoit dissous.

10. Résumons les faits de cette expérience et tirons-en les conséquences qui en dérivent dans l'hypothèse d'un oxyde plus au minimum que la litharge. 5^{gr},38 de plomb ont été dissous par 4 gr. de nitrate de plomb acide qui contenoient 2^{gr},68 de litharge; mais comme il y a eu 0^{gr},47 de cette dernière de précipitée, il est évident que le plomb ne s'est oxydé qu'aux dépens de 2^{gr},21 de litharge, d'où il suit qu'en réunissant cette quantité aux 5^{gr},38 de plomb dissous, il est facile de connoître la composition de l'oxyde au minimum, puisqu'on sait que 2^{gr},21 de litharge contiennent 0^{gr},158 d'oxygène et 2^{gr},052 de plomb (1). On trouve d'après cette donnée, que 100 parties de plomb doivent absorber 2^{gr},125 d'oxygène.

(1) En admettant avec M. Berzelius que 100 de plomb absorbent 7,7 d'oxygène pour se convertir en litharge.

11. La petite quantité d'oxygène que le plomb paroissoit absorber pour s'oxyder au minimum, et la considération que cette quantité ne suivoit aucun rapport avec les oxydations connues de ce métal, commencèrent à me donner des doutes sur l'existence d'un oxyde plus au minimum que la litharge, et me conduisirent à penser qu'il n'étoit point invraisemblable que le plomb se fut oxydé aux dépens de l'acide nitrique du nitrate acide, que conséquemment le sel obtenu de cette opération ne fut qu'un nitrite à base de litharge, et que l'acide nitreux dégagé de ce sel par l'acide nitrique (6) en étoit simplement séparé comme lorsqu'on verse de l'acide nitrique sur un nitrite alcalin. Ce qui appuyoit encore cette opinion, c'étoit 1^o. le nitrite de potasse que j'avois trouvé dans l'eau-mère du sel (9); 2^o. la litharge et l'acide nitreux que ce sel me donna constamment, soit que je le décomposasse par la chaleur, soit que je le traitasse par l'acide acétique ou par le carbonate de potasse. Il est vrai que l'on pouvoit objecter que dans ces décompositions l'oxyde au minimum se réoxygénoit dans l'opération aux dépens de l'acide nitrique qu'il convertissoit en acide nitreux; mais ce qui affoiblissoit cette objection, c'est l'observation que je fis de la non action du gaz oxygène sur la solution du sel. Au premier aperçu il sembloit probable qu'en faisant bouillir le plomb avec le nitrate acide, ce métal n'enlevoit à l'acide nitrique que la quantité d'oxygène qui fait la différence de cet acide à l'acide nitreux: mais les 5^{gr},38 de plomb ayant dû absorber 0,41426 d'oxygène pour se convertir en litharge, tandis que l'acide nitrique du nitrate ne pouvoit en céder que 0,1557204 pour se convertir en acide nitreux, je conclus qu'il devoit y avoir

décomposition d'eau, ou bien qu'une portion d'acide nitreux étoit elle-même décomposée. Cette considération me détermina à faire l'expérience suivante pour recueillir le gaz qui pourroit être dégagé.

12. Je mis dans un matras les mêmes quantités de plomb, de nitrate acide et d'eau que celles que j'avois employées dans les expériences précédentes. J'y adaptai un tube doublement recourbé dont les branches verticales étoient très-allongées. Une de ces branches, qui alloit s'ouvrir dans la partie supérieure d'une cloche de 34 millimètres (15 lignes) de diamètre, étoit très-évasée, elle ressembloit à un entonnoir. Lorsque l'appareil fut bien luté, l'eau de la cloche se trouvoit à 7 millimètres (3 lig.) au-dessous du bord de l'entonnoir. D'après cette disposition, il m'étoit facile de voir s'il y auroit production de gaz. J'avois donné une grande longueur aux branches verticales du tube, afin qu'il n'y eut que le moins d'eau possible à être volatilisée, et j'avois élargi la branche qui communiquoit dans la cloche, afin que toute l'eau qui seroit vaporisée put se rassembler dans le tube et ne pas se mêler à celle de la cloche. Je mis du feu sous le matras et j'eus le soin pendant tout le cours de l'opération de n'en mettre que ce qui étoit nécessaire pour entretenir l'ébullition. Par ce moyen il n'y eut que très-peu d'eau à être vaporisée. L'expérience fut commencée le matin à sept heures. A huit heures la liqueur entra en ébullition. L'air de la cloche se dilata. A neuf heures la liqueur étoit d'un beau jaune. A dix heures et demie il se forma de la *vapeur rouge nitreuse* dans le tube, et peu à peu celle-ci augmenta. Quand elle fut parvenue dans la cloche, il y eut absorption,

et un papier de tournesol que j'y avois introduit fut fortement rougi. A huit heures du soir on arrêta l'opération, on vit que l'air de l'appareil avoit été réduit en gaz azote et qu'il y avoit eu un peu d'acide nitrique de condensé dans le tube. Cette expérience met hors de doute que ce n'est point aux dépens de l'oxygène de la litharge que le plomb s'oxyde, mais bien aux dépens de celui de l'acide nitrique, en second lieu que l'acide nitrique est réduit par le plomb en acide nitreux qui reste en combinaison avec l'oxyde, et en gaz nitreux qui se dégage. J'ignore si la décomposition va jusqu'à donner du gaz azote.

13. Cette décomposition de l'acide nitrique fixé à une base est certainement très-remarquable; et si l'expérience n'avoit conduit à la reconnoître, il auroit été difficile, d'après les faits connus, de croire qu'elle étoit possible. Le nitrate de plomb acide n'est pas le seul sel de son genre qui soit susceptible d'être changé en nitrite, car si l'on fait bouillir une solution de nitrate de potasse sur du plomb divisé, et si l'on concentre la liqueur de manière à ce que la plus grande partie du nitrate se cristallise par le refroidissement, on trouve dans l'eau-mère beaucoup de *nitrite de potasse*, qui dégage de la vapeur rouge lorsqu'on y mêle de l'acide sulfurique. Cette eau-mère ne contient qu'un atome de plomb que l'hydrogène sulfuré y démontre. Dans cette expérience, c'est, à ce qui paroît, l'affinité du plomb pour l'oxygène et pour l'eau qui détermine la décomposition de l'acide nitrique, tandis que dans les précédentes ce sont celles du plomb pour l'oxygène et pour l'acide nitreux.

14. J'ai dit plus haut que lorsqu'on faisoit bouillir sur du

plomb la solution de nitrate acide de ce métal, la liqueur prenoit une couleur jaune qui finissoit par disparoître entièrement; si l'on arrête l'opération lorsque la couleur est bien foncée, on obtient par le refroidissement des cristaux feuilletés jaunes; la liqueur d'où ils se sont déposés donne par la concentration et le refroidissement des cristaux de la même espèce, si toutefois la solution de nitrate n'a pas bouilli trop long-temps sur le plomb. Ce sel est celui qui a été décrit par MM. Proust et Thomson, mais il diffère beaucoup de celui que j'ai obtenu des trois expériences dont j'ai parlé: en effet, ce dernier ne colore point l'eau qui le tient en solution; au lieu de se déposer par le refroidissement en écailles ou en lames jaunes, il se dépose en petites aiguilles d'un rouge tendre qui se réunissent en étoiles. Comme ce sel ne se forme qu'après le sel jaune et avec une quantité de plomb plus considérable que celle qui a servi à faire ce dernier, il est évident qu'il doit contenir plus de base, et qu'il doit être regardé comme un sous-nitrite. Avant d'exposer les propriétés de ces deux sels je préviendrai qu'il est très-difficile (peut-être même impossible) d'obtenir du nitrite parfaitement pur par le procédé de M. Proust: en effet, si l'on n'a pas fait bouillir assez long-temps le nitrate acide sur le plomb, le nitrite peut contenir du nitrate; enfin si l'ébullition a été trop longue, le nitrite retient du sous-nitrite, on s'en aperçoit à sa couleur qui tire au rouge. Le meilleur procédé pour préparer le nitrite consiste à faire passer un courant d'acide carbonique dans la solution de sous-nitrite et à faire évaporer la liqueur séparée du carbonate de plomb. On obtient alors des cristaux de nitrite qu'on presse entre des papiers joseph pour les faire égoutter,

ensuite on les expose au soleil. Presque toutes les expériences que je vais rapporter ont été faites avec le nitrite de plomb provenant du sous-nitrite.

Examen du nitrite de plomb.

15. Il cristallise en lames feuilletées jaunes.

16. Il est peu soluble dans l'eau froide : aussi sa solution n'a-t-elle qu'une saveur légèrement astringente et sucrée. 100 grammes d'eau bouillante peuvent en dissoudre environ 9^{gr},41. 100 d'eau à 23° centig. mis avec 2^{gr}. de nitrite réduit en poudre en ont dissous 1^{gr},26 après vingt-quatre heures de contact. Quand on fait une solution dans l'eau bouillante et qu'on la laisse refroidir à 23°, l'eau retient plus de nitrite qu'elle n'en auroit dissous à cette même température.

Ces déterminations (1) ne sont qu'approchées parce que, lorsqu'on dissout le nitrite dans l'eau, il y en a toujours une portion de décomposée par le carbonate d'ammoniaque contenu dans l'eau distillée.

Il m'a semblé que quand on faisoit cristalliser plusieurs fois le nitrite (provenant du sous-nitrite) les premiers cristaux qu'on en obtenoit contenoient plus de base que ceux qui se formoient ensuite et que l'eau-mère de ceux-ci étoit légèrement acide. Les premiers cristaux étoient d'un jaune plus foncé que les autres : ils donnoient à l'analyse 1 centième de base de plus que ces derniers.

17. La solution de nitrite est jaune, elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Elle n'absorbe pas

(1) Elles ont été faites avec le nitrite préparé à la manière de M. Proust.

sensiblement le gaz oxygène, au moins après un contact de trois jours; quand elle est exposée à l'air elle se recouvre d'une pellicule blanche de carbonate.

18. L'acide sulfurique en précipite du sulfate, il en dégage une odeur nitreuse, mais on n'aperçoit pas sensiblement de vapeur rouge. Il paroît que celle-ci reste en dissolution.

19. L'acide nitrique et l'acide acétique qui forment avec l'oxyde de plomb des sels assez solubles, dégagent de la vapeur nitreuse, quand on projette dans ces acides bouillans le nitrite réduit en poudre.

20. Le gaz acide carbonique passé dans la solution de nitrite de plomb en précipite une partie de l'oxyde à l'état de carbonate. Il reste dans la liqueur de l'oxyde de plomb, de l'acide nitreux en excès et de l'acide carbonique. Le gaz carbonique qui n'est pas absorbé emporte avec lui un atome d'acide nitreux. Je reviendrai sur cette décomposition du nitrite par l'acide carbonique.

21. Le carbonate de potasse le décompose : il y a formation de nitrite de potasse et de carbonate de plomb.

22. Quand on le chauffe doucement il devient pâteux, sa couleur se fonce. A une température rouge il est réduit à de l'oxyde pur. Les premières portions d'acide s'en dégagent à la chaleur de l'eau bouillante.

23. La solution de nitrite bouillie avec de l'oxyde jaune de plomb se convertit en sous-nitrite, mais il faut beaucoup de temps. Lorsque l'ébullition commence, l'oxyde, de pulvérulent qu'il étoit, devient floconneux et blanchâtre, il semble passer à l'état d'hydrate. J'ignore s'il absorbe un peu d'acide nitreux.

Examen du sous-nitrite.

24. Il est d'un rouge tendre , tirant un peu sur le jaune. Il cristallise en petites aiguilles soyeuses qui se réunissent en étoiles.

25. Cent grammes d'eau bouillante ont dissous 3 grammes de sous-nitrite. 100 grammes d'eau à 23° cent. en ont dissous environ 7 décig. après vingt-quatre heures de contact. 100 gr. d'eau bouillante saturée de sous-nitrite et refroidie à 23°, retiennent à peu près 1^{gr}.09 de sel.

26. Le carbonate de potasse et les acides sulfurique, nitrique et acétique le décomposent comme le précédent.

27. L'acide carbonique passé dans sa solution y fait un précipité abondant de carbonate de plomb. La liqueur devient jaune en perdant de l'oxyde ; elle contient de l'oxyde de l'acide nitreux en excès et de l'acide carbonique.

28. La solution de sous-nitrite versée dans le nitrate de cuivre en précipite une poudre d'un bleu verdâtre qui est une combinaison d'hydrates de cuivre et de plomb. J'ignore si l'acide que j'en ai obtenu par la distillation lui étoit essentiel, ou bien s'il provenoit de ce que je n'avois pas assez lavé ; la première opinion paroît la plus vraisemblable. Le nitrite de plomb précipite également le nitrate de cuivre.

29. La solution de sous-nitrite forme avec le muriate d'or un précipité floconneux jaune. Si, quand le précipité est rassemblé, on filtre la liqueur, celle-ci dépose de l'or métallique. Je serois assez porté à regarder ce précipité comme un muriate double contenant beaucoup de base.

Analyse des nitrites de plomb.

30. Le nitrite de plomb exposé au soleil pendant plusieurs jours retient de l'eau, ainsi qu'on peut le voir en le chauffant dans un tube de verre allongé et fermé; celui qui a été exposé dans une cornue à la chaleur de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne laisse plus dégager d'humidité, perd une portion d'acide.

100 de nitrite qui avoit été exposé au soleil, ont perdu par la chaleur de 19,5 à 20 d'acide et d'eau.

31. Comme l'acide du nitrite commence à s'en dégager à la température qui est nécessaire pour en séparer l'eau, j'ai préféré d'analyser un nitrite qui pourroit retenir de l'eau, plutôt que de m'exposer à en analyser un qui auroit perdu de l'acide : je crois donc que le sel qui a servi à l'analyse suivante retenoit un peu d'eau. Il avoit été séché au bain de sable avec beaucoup de précaution. Il me donna

| | | |
|----------------|----------------|-----|
| Acide. | 18,15. | 100 |
| Oxyde. | 81,85. | 450 |

Comme on pouvoit croire qu'il y avoit eu un peu d'acide de volatilisé lorsqu'on avoit desséché le nitrite, je distillai une certaine quantité de ce sel séché au soleil, dans une petite cornue communiquant à un tube rempli de muriate de chaux; le résultat fut conforme à celui de l'analyse précédente; seulement, abstraction faite de l'eau, la quantité de base étoit un peu plus forte que dans cette analyse.

32. 100 de sous-nitrite, qui avoit été exposé au soleil et à une température de 100° centig., ont perdu par la chaleur

10,5 d'acide et d'eau. Le même sel séché au bain de sable avec beaucoup de précaution a donné

Acide. 9,9. 100

Oxyde. 90,1. 910

33. L'analyse des nitrites de plomb prouve que dans le sous-nitrite la base est double de celle du nitrite, car si l'on multiplie par deux 450, qui est la quantité d'oxyde trouvée dans le nitrite, on a 900, et dans l'analyse du sous-nitrite on a trouvé 910.

34. Dans les sulfites et les nitrites alcalins on sait que la base est dans la même proportion avec le radical de l'acide que dans les sulfates et les nitrates des mêmes bases, de sorte que si on enlève, par exemple, au sulfate et au nitrate de potasse la quantité d'oxygène qui fait la différence de l'acide sulfurique à l'acide sulfureux et de l'acide nitrique à l'acide nitreux, on a du sulfite et du nitrite qui sont au même degré de saturation que les sels d'où ils proviennent. Il paroît en être de même du nitrate et du nitrite de plomb. On pourra en juger si l'on convertit l'acide du nitrate en acide nitreux. D'après M. G. Lussac, 100 d'acide nitrique contiennent 88,203 d'acide nitreux. Si ce que nous avons dit est exact le nitrite doit être formé de

Acide. 88,203 17,85

Oxyde. 406,000 82,15

494,203 100,00

Que l'on compare maintenant cette proportion avec celle trouvée par l'analyse, nous verrons que la différence n'est que de 30 centièmes de partie.

35. J'ai voulu savoir s'il y avoit un nitrite de plomb correspondant au nitrate acide et j'ai pensé que si ce sel existoit je devois le trouver dans la solution des nitrites précipités par l'acide carbonique, car j'ai dit plus haut que cette liqueur contenoit de l'oxyde de plomb et de l'acide nitreux en excès : je calculai d'abord la proportion des élémens de ce sel, et je trouvai qu'il devoit être formé, en supposant qu'il existât, de

| | | |
|----------------|--------------------------|--------------|
| Acide. | 88,203 | 30,3 |
| Oxyde. | 203,000 | 69,7 |
| | <u>291,203</u> | <u>100,0</u> |

36. Je fis dissoudre dans l'eau 5 grammes de sous-nitrite de plomb, contenant :

| | |
|----------------|---------------|
| Acide. | 0,4917 |
| Base. | 4,4750 |
| Eau. | 0,0333 |
| | <u>5,0000</u> |

Je fis passer un courant d'acide carbonique dans la solution, et je séparai 3^{gr.},18 d'oxyde à l'état de carbonate (1), donc il restoit dans la liqueur 1^{gr.},2950 d'oxyde et 0^{gr.},4917 d'acide ou

(1) J'ai fait deux analyses de carbonate de plomb, provenant du nitrite décomposé par le gaz acide carbonique, j'ai eu

| | | |
|----------------|-----------------|-------|
| Acide. | 16,36 | 16,35 |
| Base. | 83,64 | 83,65 |

M. Berzelius a trouvé

| | |
|----------------|-------|
| Acide. | 16,50 |
| Base. | 83,50 |

Acide. 27,52

Base. 72,48

Ce qui diffère de 2,78 de la détermination faite par le calcul.

37. La solution précipitée par l'acide carbonique, fut concentrée, il y eut dégagement d'acide nitreux, et par le refroidissement il se déposa des cristaux jaunes feuilletés de nitrite. L'eau-mère concentrée à plusieurs reprises donna du nitrite feuilleté jusqu'à la fin (1).

38. Pour déterminer quelle seroit la décomposition que le nitrite de plomb éprouveroit par l'acide carbonique, je pris 5 grammes de nitrite (provenant du sous-nitrite) qui contenoient

Acide. 0,887

Oxyde. 4,000

Eau. 0,113

5,000

L'acide carbonique en précipita 1^{gr},74 d'oxyde; il restoit donc dans la liqueur 2^{gr},260 de base et 0,887 d'acide ou

Acide. 28,19

Oxyde. 71,81

100,00

(1) J'abandonnai à elle-même une portion de cette eau-mère dans l'intention de savoir si les cristaux qu'elle déposeroit par une évaporation très-lente ne contiendroient pas plus d'acide que ceux obtenus par la concentration et le refroidissement. J'obtins par ce moyen des cristaux jaunes formés de feuilletés réunis en étoiles. Je pensai d'abord qu'ils étoient acides parce qu'ils rongissoient le papier de tournesol; mais les ayant pressés et séchés, ils donnèrent une solution qui rongissoit d'abord légèrement le papier de tournesol, mais bientôt après le papier redeve-

ce qui diffère de 2,11 de la détermination faite par le calcul (1). La solution de nitrite, séparée du carbonate et ensuite concentrée, se comporta comme celle du sous-nitrite, elle laissa dégager de l'acide nitreux et donna des cristaux de nitrite.

39. Il suit de ces faits 1^o. que le nitrite et le sous-nitrite sont décomposés en partie par l'acide carbonique, parce que l'affinité et la quantité de l'acide nitreux sont insuffisantes pour vaincre toute la tendance qu'a l'acide carbonique à former une combinaison insoluble avec l'oxyde de plomb; mais dès qu'il y a une certaine quantité d'acide nitreux de mise à nu, la décomposition s'arrête parce que cet acide est beaucoup plus soluble que le carbonique; 2^o. que l'acide nitreux d'une solution de nitrite passée à l'acide carbonique paroît être à l'oxyde qui n'en est pas précipité dans une proportion correspondante à celle des élémens du nitrate acide de plomb; 3^o. que l'affinité de l'acide nitreux, mis à nu, pour le nitrite n'est pas grande, puisque par la concentration et la cristallisation on n'obtient que du nitrite; 4^o. que l'acide nitreux mis à nu pouvant être facilement séparé du

noit bleu. Je n'ai pas eu assez de ces cristaux pour m'assurer par l'analyse de la quantité de base qu'ils contenoient. Leur solution donna des aiguilles jaunes par le refroidissement.

(i) Dans une expérience semblable à celle-ci j'ai obtenu le rapport de

Acide 30,7

Base..... 69,3 qui est sensible-

ment le même que celui du calcul, mais ce qui m'empêche d'y avoir autant de confiance que dans le précédent, c'est que le nitrite employé avoit été cristallisé deux fois et qu'il paroissoit contenir un peu de sous-nitrite ou plus de base que le nitrite.

nitrite, il est possible de décomposer une quantité donnée de nitrite par l'acide carbonique.

40. Je terminerai ce Mémoire par l'examen du nitrite de plomb préparé par le procédé de M. Proust. J'ai dit plus haut (14) que quand on vouloit préparer ce sel et qu'on faisoit bouillir trop long-temps le nitrate acide de plomb sur ce métal, on obtenoit un nitrite qui contenoit du sous-nitrite ou plus de base que le nitrite (1). Pour éviter la production du sous-nitrite je fis plusieurs expériences dans la vue de savoir si chacune d'elles me donneroit un produit homogène et identique : j'obtins deux variétés de cristaux jaunes, l'une en feuillets compactes, l'autre en écailles flexibles. Ces cristaux étoient de la même espèce, je les confondrai donc ensemble. Je les regardai d'abord comme du nitrite pur, et cela paroisoit d'autant plus vraisemblable qu'ils présentoient à l'œil tous les caractères d'une substance homogène, et qu'ils s'étoient formés au milieu d'une grande masse de liquide; mais des expériences ultérieures m'ont fait voir que ce sel étoit formé de nitrite et de nitrate, que c'étoit une espèce de sel double à deux acides. Je fus conduit à ce singulier résultat par la décomposition que l'acide carbonique lui fait éprouver.

41. Pour faire mieux sentir la différence de ces cristaux

(1) Ce sel a une couleur tirant plus au rouge que celle du nitrite. Lorsqu'on le dissout dans l'eau bouillante, on obtient des cristaux jaunes et des cristaux orangés qui contiennent beaucoup plus de base que le nitrite et moins que le sous-nitrite.

100 parties de ce nitrite contenoient :

| | |
|-------------------|-------|
| Acide et Eau..... | 16,56 |
| Base..... | 83,44 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| d'avec le nitrite provenant du sous-nitrite, je les supposerai formés d'acide nitreux. | 0 ^{gr.} ,887 |
| D'oxyde. | 4,5 ^{gr.} 000 (1) |
| D'eau. | 0 ^{gr.} ,113 |
| | 5 ^{gr.} ,000 |

Je fis passer dans la solution de ces 5 gram. un courant d'acide carbonique, et j'en séparai 2^{gr.},20 d'oxyde, donc il restoit dans la liqueur 1^{gr.},80 de base et 0,887 d'acide : ce rapport donne pour 100

Acide. 33,02

Base. 66,98

Dans cette expérience le sel avoit été dissous dans 9 décilitres d'eau; dans une autre je mis le même sel en poudre dans 3 décilitres d'eau et j'obtins par l'acide carbonique 2^{gr.},21 de base. (J'avois fait cette expérience dans la vue de savoir si la quantité d'eau avoit de l'influence sur la quantité d'oxyde précipité.) Une troisième, quatrième expériences me donnèrent 2^{gr.},20 et 2^{gr.},23; elles s'accordent donc parfaitement à prouver que l'acide carbonique sépare plus de base du nitrite préparé avec le nitrate acide de plomb et le métal que de celui obtenu du sous-nitrite.

42. La solution précipitée par l'acide carbonique, évaporée, dégagca de l'acide nitreux et déposa par le refroidissement *des écailles d'un blanc tirant sur le jaune*; l'eau-mère de ces écailles, concentrée, donna de *petites aiguilles blanches*, et l'eau-mère de ces aiguilles, évaporée spontanément, des

(1) La proportion de la base avoit été déterminée par l'expérience, et l'eau et l'acide avoient été calculés d'après l'analyse du nitrite (31).

cristaux jaunes ressemblant par leur forme au nitrate de plomb acide. Or, comme le nitrite provenant du sous-nitrite ne donne, quand on le décompose par l'acide carbonique, que du nitrite jaune et de l'acide nitreux et pas de sel blanc, il faut en conclure que le nitrite préparé par le procédé de M. Proust, en diffère par sa composition.

43. J'examinai d'abord les *aiguilles blanches*, et après les avoir fait cristalliser plusieurs fois, je les trouvai semblables au nitrate de plomb (1), car elles ne coloroient pas l'eau, elles ne dégazoient point d'acide nitreux quand on les faisoit bouillir dans l'acide nitrique, elles ne donnoient point de nitrite ou de sous-nitrite quand on les faisoit bouillir dans de l'eau avec de l'oxyde de plomb, elles étoient réduites par l'acide carbonique en carbonate et en nitrate acide de plomb.

44. *Les écailles d'un blanc tirant sur le jaune*, redissoutes dans l'eau bouillante, donnèrent *des feuilles jaunes*, et une eau-mère peu colorée qui donna *des aiguilles blanches de nitrate de plomb* mêlé d'un peu de nitrite. Les feuillets jaunes retenoient encore du nitrate. Il étoit évident que ces écailles étoient une combinaison de nitrite et de nitrate de plomb.

45. *Les cristaux jaunes ressemblant au nitrate acide*

(1) En faisant des expériences comparatives avec le nitrite pur et celui de M. Proust, je me suis convaincu que le nitrate obtenu de ce dernier n'étoit point formé dans le cours de l'opération. Cependant il ne seroit point impossible qu'il s'en formât dans certaines circonstances; car on conçoit que l'acide nitreux qui se dégage, lorsqu'on fait évaporer le nitrite acide de plomb, peut en se combinant avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène former de l'acide nitrique, dont une portion peut se mêler au nitrite et le décomposer.

de plomb par leur forme, redissous dans l'eau bouillante, déposèrent de petites aiguilles et de petits feuilletés nacrés de nitrate de plomb, l'eau-mère qui resta étoit acide et un peu colorée. Ces cristaux ont donc une composition analogue à celle des *écailles*, mais ils en diffèrent en ce qu'ils contiennent plus de nitrate; il ne seroit point impossible qu'ils contiussent du nitrate acide; le nitrate de plomb qu'ils donnent quand on les a fait dissoudre dans l'eau bouillante n'est pas contraire à cette opinion; car s'il est vrai que le nitrate acide de plomb bouilli avec le nitrite le décompose et passe à l'état de nitrate, ce n'est point une raison suffisante de croire que cette décomposition ait lieu dans une liqueur abandonnée à elle-même et qui contiendroit de l'oxyde de plomb avec un excès d'acide nitrique et nitreux.

46. La décomposition *des écailles et des cristaux jaunes* opérée par l'affinité de l'eau et la force de cohésion, me conduisit à examiner l'action de l'eau sur le nitrite de plomb préparé par le procédé de M. Proust. En faisant dissoudre ce sel dans l'eau bouillante, j'obtins 1°. des cristaux jaunes feuilletés qui se déposèrent par le refroidissement; 2°. des écailles tirant légèrement sur le jaune : elles se déposèrent par la concentration et le refroidissement de l'eau-mère des premiers cristaux; 3°. une eau-mère peu colorée qui donna de petits cristaux jaunes et de petits cristaux blancs grenus. En faisant passer un courant d'acide carbonique dans cette eau-mère, j'en obtins beaucoup de nitrate.

47. Je pense que ces faits ne doivent laisser aucun doute sur la nature composée du nitrite de plomb préparé à la manière de M. Proust. C'est pour cela que dans les expé-

riences que j'ai faites sur ce sel j'ai employé le nitrite provenant du sous-nitrite. Ce résultat amène naturellement cette question : y a-t-il un terme où le nitrate acide de plomb bouilli sur ce métal soit converti en nitrite simple, de sorte qu'en arrêtant l'opération à ce terme on obtienne du nitrite pur ? Je ne crois pas avoir assez de faits pour la résoudre définitivement ; mais toutes les expériences que j'ai faites ne m'ont jamais donné de nitrite pur, et j'ai observé de plus que quand il y avoit eu production sensible de sous-nitrite, on trouvoit encore du nitrate dans la liqueur. Un autre fait c'est que des nitrites préparés dans des opérations différentes, décomposés par l'acide carbonique, ont donné la même quantité de carbonate, ce qui semble indiquer une composition constante.

R É S U M É.

1^o. L'oxyde de plomb bouilli avec le nitrate acide forme un sel dont la base est double de celle du nitrate acide.

2^o. Quand on fait bouillir du plomb avec du nitrate acide, le métal s'oxyde aux dépens de l'acide nitrique, et passe à l'état de litharge : celle-ci s'unit à de l'acide nitreux. Dans cette opération, il se forme donc un nitrite, et non un nitrate à base d'un oxyde plus au minimum que la litharge.

3^o. La combinaison de l'oxyde de plomb avec l'acide nitrique n'est pas le seul sel de son genre, qui soit converti en nitrite par le plomb. Le nitrate de potasse éprouve une décomposition semblable.

4^o. L'acide nitreux donne avec l'oxyde de plomb deux

combinaisons : l'une, qui est un sous-nitrite, se forme quand on fait bouillir le nitrate acide de plomb sur ce métal jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action; l'autre, qui est le nitrite, s'obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la solution du sous-nitrite.

5°. La couleur du sous-nitrite est plus facile à faire disparaître que celle du nitrite, car le premier ne colore pas l'eau comme le fait ce dernier. La preuve que la non-coloration de l'eau par le sous-nitrite n'est pas due à ce que ce sel est moins soluble que le nitrite, c'est qu'en précipitant de sa solution une partie de son oxyde, la liqueur devient jaune.

6°. La solution des deux nitrites précipite le nitrate de cuivre; le précipité est formé de deux hydrates métalliques qui retiennent vraisemblablement un peu d'acide nitrique.

7°. L'acide nitrique et l'acide acétique bouillans dégagent de la vapeur nitreuse lorsqu'on y projette les nitrites réduits en poudre.

8°. La conversion du nitrite en sous-nitrite par l'oxyde de plomb est très-propre à prouver que dans la préparation du nitrite par le procédé de M. Proust, il ne se forme pas d'oxyde plus au minimum que la litharge; car s'il en étoit ainsi, au lieu d'un oxyde inférieur à la litharge, il faudroit en reconnoître deux, puisque j'ai démontré qu'en prolongeant l'ébullition du nitrate acide de plomb sur le métal, on obtenoit un sel différent de celui de M. Proust, en ce qu'il contenoit plus de plomb; or, cette opinion admise, il ne seroit plus possible d'expliquer comment le sel jaune de M.

Proust pourroit être converti par la litharge en un sel dont la base seroit moins oxydée que la sienne.

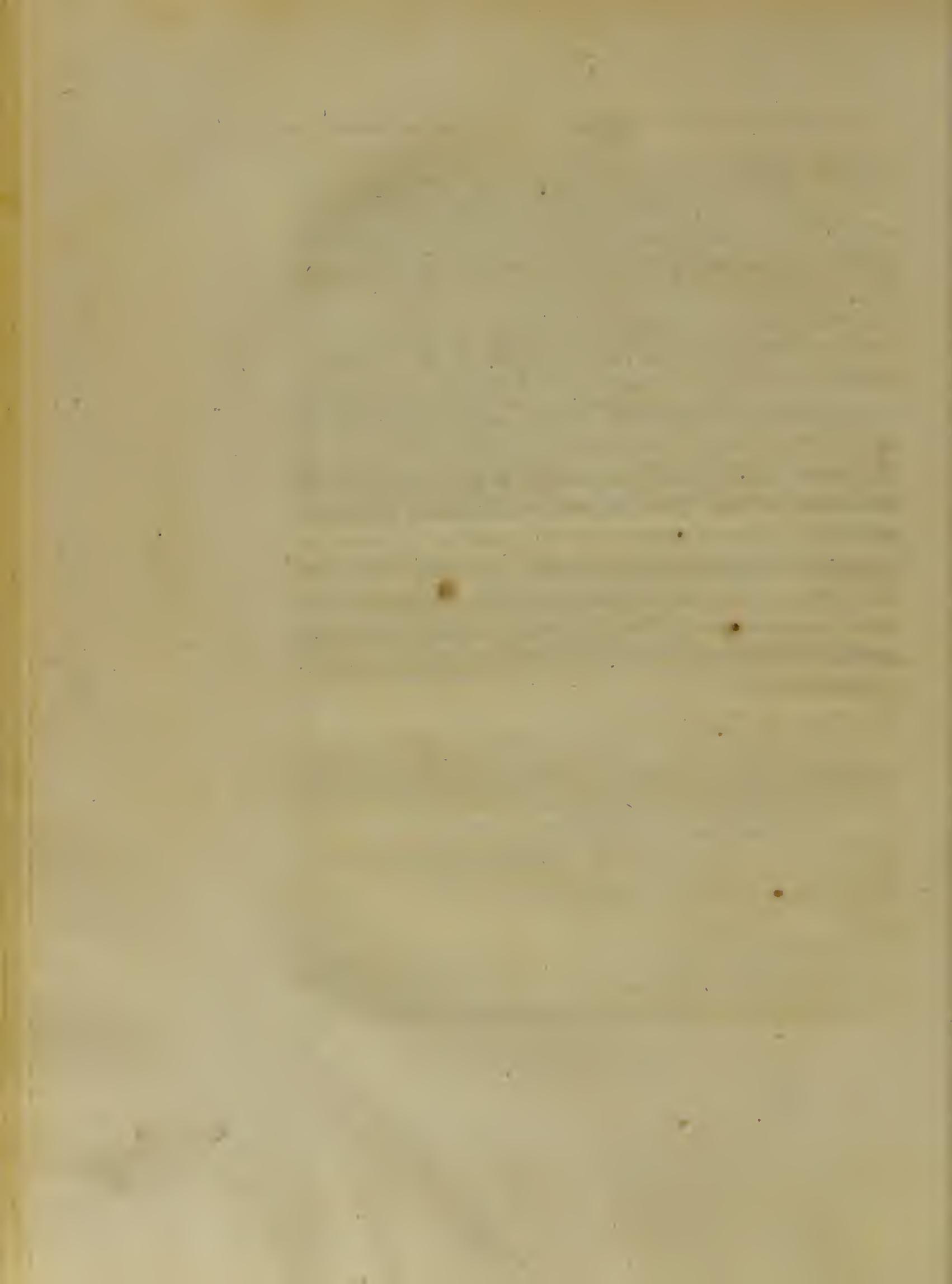
9°. Les combinaisons de l'oxyde de plomb avec l'acide nitreux confirment les lois établies par Richter, Gay-Lussac, Vollaſton, Berzelius; ainsi la quantité de base du sous-nitrite est double de celle du nitrite. La composition du nitrite correspond à celle du nitrate de plomb, et un résultat remarquable, s'il n'est pas accidentel, c'est que l'acide carbonique en enlevant aux nitrites une portion de base, laisse dans la liqueur une quantité d'oxyde qui est à celle de l'acide nitreux dans une proportion qui paroît correspondre à celle des élémens du nitrate acide. Mais la cohésion du nitrite et la force expansive de l'acide suffisent pour surmonter l'affinité du nitrite pour un excès de son acide, de sorte qu'en faisant concentrer par la chaleur la solution des nitrites passée à l'acide carbonique, on obtient du nitrite par le refroidissement (1). Il seroit curieux de rechercher si dans les décompositions analogues à celle du nitrite, il ne se passe pas quelque chose de semblable dans la proportion du principe devenu prédominant. Ce seroit le moyen de savoir si le résultat que j'ai observé n'est pas accidentel. Il seroit également intéressant de rechercher si les alcalis en agissant sur le nitrate acide de plomb ne produisent pas un sous-nitrate correspondant au sous-nitrite.

10°. J'ai cité plusieurs faits dans ce Mémoire qui prouvent

(1) Il ne seroit point impossible qu'en s'opposant aux causes qui tendent à empêcher la combinaison du nitrite de plomb avec un excès de son acide on ne parvint à obtenir cette combinaison à l'état solide.

que l'on obtient des nitrites intermédiaires entre les deux combinaisons que j'ai décrites. Faut-il regarder ces sels comme autant d'espèces différentes de nitrite ou comme des combinaisons des deux nitrites ? C'est sur quoi je ne puis prononcer d'une manière définitive : je laisserai donc à mes lecteurs la liberté de prendre l'opinion qu'ils croiront la plus naturelle.

111°. Je n'ai pu obtenir par le procédé de M. Proust du nitrite pur ; si je ne me suis point fait illusion, les sels que j'ai préparés par ce procédé étoient une combinaison de nitrite et de nitrate, c'est ce que j'ai tâché de démontrer en examinant l'action qu'ils éprouvent de la part de l'acide carbonique et de l'eau. Quoique je n'aie pu faire de nitrite pur en faisant bouillir le nitrate acide de plomb sur ce métal, je n'ai point affirmé qu'il fût impossible d'en faire, parce que la non réussite dans les opérations de ce genre tient souvent à des circonstances qu'il n'est pas toujours facile de reconnoître.



SUPPLÉMENT AU MÉMOIRE

SUR

LES NITRATES ET NITRITES DE PLOMB.

PAR M. CHEVREUL.

DEPUIS que j'ai lu à l'Institut mon Mémoire sur les combinaisons de l'oxyde de plomb avec les acides nitrique et nitreux, il a paru sur le même sujet, dans les Annales de Chimie, deux Mémoires de M. Berzelius faisant suite à *ses expériences sur les proportions déterminées dans lesquelles se trouvent réunis les élémens de la nature inorganique*. Je me propose dans ce Supplément de rapprocher nos résultats, afin que l'on puisse juger de l'accord et des différences qu'ils présentent.

M. Berzelius a décrit sous le nom de sous-nitrate au minimum le sel que j'ai appelé nitrate de plomb. Il l'a obtenu en mettant dans la solution de nitrate octaèdre une quantité d'ammoniaque insuffisante pour en saturer l'acide. Je l'ai préparé en faisant bouillir le nitrate octaèdre sur la litharge. Nos analyses ne diffèrent que très-peu, ainsi qu'on peut le voir.

| | Berzelius. | Chevreur. |
|-------------------------|----------------|-----------|
| Acide nitrique. | 19,50. | 19,86 |
| Oxyde. | 80,50. | 80,14 |

Elles s'accordent à prouver que ce sel contient deux fois autant de base que le nitrate octaèdre.

D'après l'observation que j'avois faite de la correspondance de composition du sous-nitrite de plomb au minimum (1) avec le sous-nitrate au minimum (2), et d'après la considération que l'acide carbonique passé dans la solution des sous-nitrites en séparoit une quantité de base telle que celle qui y restoit étoit à l'acide dans une proportion qui paroissoit correspondre à la composition du nitrate octaèdre (3), j'ai soupçonné qu'il devoit y avoir un sous-nitrate correspondant au sous-nitrite de plomb au maximum, et j'ai même dit qu'il seroit intéressant de rechercher si les alcalis en agissant sur le nitrate de plomb ne le produiroient pas. Cette présomption se trouve vérifiée par M. Berzelius, mais l'analyse qu'il a faite de ce sel ne correspond pas exactement à la composition du sous-nitrite au maximum. Suivant ce chimiste, le sous-nitrate au maximum contient :

| | |
|----------------|-------|
| Acide. | 9,81 |
| Base. | 90,19 |

(1) Par la même raison que M. Berzelius a appelé le nitrate de plomb précédent sous-nitrate au minimum, il a appelé sous-nitrite au minimum le sel que j'ai appelé nitrite, et sous-nitrite au maximum celui que j'ai appelé sous-nitrite. J'adopterai cette nomenclature afin d'éviter toute confusion.

(2) En adoptant l'analyse des acides nitrique et nitreux de M. Gay-Lussac.

(3) J'ai dit *paroissoit* parce qu'il y a une différence de 2,78 entre le résultat de l'expérience et celui du calcul; mais cette différence peut être due à ce qu'il reste dans la solution de sous-nitrite précipitée par l'acide carbonique un excès de cet acide qui peut concourir à retenir une portion de base. S'il en est ainsi, la quantité d'oxyde restant dans la liqueur se trouve augmentée.

Il pense qu'il contient quatre fois et trois quarts autant de base que le nitrate octaèdre. Si d'après mon analyse du sous-nitrate de plomb au minimum, on admettoit que le sous-nitrate au maximum contient quatre fois autant de base que le nitrate octaèdre, on auroit les proportions suivantes :

Acide. 10,96. . . . 100

Oxyde. 89,04. . . . 812

et pour les proportions du sous-nitrite au maximum,

Acide. 9,80

Oxyde. 90,20

et j'ai trouvé par l'expérience la composition de ce sel être de

Acide. 9,90

Oxyde. 90,10

Nous avons vu M. Berzelius et moi que quand on faisoit bouillir le nitrate de plomb octaèdre avec le plomb, il ne se formoit pas de nitrate au minimum d'oxydation, mais une combinaison d'acide nitreux et d'oxyde de plomb; que suivant la durée de l'ébullition et la quantité de plomb employé, on obtenoit deux sous-nitrites différens. Nous avons vu de plus qu'une portion de l'acide étoit réduite en gaz nitreux. L'accord qui règne entre ces observations ne permet pas de les mettre en doute. Le même accord semble exister entre nos analyses de sous-nitrite, ainsi le sous-nitrite au minimum est formé,

| | Berzelius. | Chévreul. |
|-----------------------|-------------|-----------|
| Acide et eau. | 20. | 20 |
| Oxyde. | 80. | 80 |

Le sous-nitrite au maximum,

| | Berzelius. | Chevreul. |
|----------------|------------------|-----------|
| Acide. | 10,175. | 9,9 |
| Oxyde. | 89,825 | 90,1 |

La différence est zéro dans la première analyse et 00,275 dans la seconde. Quoi qu'il en soit de cet accord, j'ai tout lieu de penser que les nitrites que M. Berzelius a examinés différoient de ceux que j'ai préparés, et c'est ici le lieu d'exposer les résultats sur lesquels nous différons. J'avertis que je ne prétends pas par cette exposition assurer que j'ai raison, je veux seulement appuyer de nouveau les faits et les raisonnemens qui m'ont conduit aux conclusions que j'ai énoncées dans mon Mémoire.

M. Berzelius n'a pas trouvé d'eau dans le sous-nitrite au maximum. Cependant après l'avoir exposé dans une cornue à une température de 100° cent. ainsi qu'aux rayons du soleil, j'en ai obtenu de l'eau quand je l'ai chauffé dans un tube allongé.

M. Berzelius dit que ce sel cristallise en petites écailles d'un rouge de brique; celui que j'ai décrit étoit en aiguilles de couleur de chair, et ce qui me porte à croire que le sel de M. Berzelius n'étoit point aussi saturé de base que le mien, c'est que j'ai obtenu des cristaux semblables à ceux qu'il a décrits lorsque la solution de nitrate octaèdre n'avoit pas bouilli assez long-temps sur le plomb; c'est que dans mon expérience 100 parties de nitrate octaèdre en ont dissous 134,5 de plomb, tandis que dans celle de M. Berzelius elles n'en ont dissous que 116,5; et enfin, c'est que j'ai obtenu jusqu'à la fin des aiguilles de couleur de chair de la solution de nitrate bouilli

sur le plomb, tandis que M. Berzelius a obtenu du sous-nitrite au minimum avec son sous-nitrite au maximum.

M. Berzelius a préparé le sous-nitrite au minimum par le procédé de M. Proust; mais, suivant moi, le sel ainsi préparé n'est pas un nitrite pur, il contient du nitrate de plomb. Je crois que mes expériences ne doivent laisser aucun doute là-dessus, car (a) lorsqu'on dissout ce sel dans l'eau on en obtient du sous-nitrate au minimum; (b) lorsqu'on traite la solution par l'acide carbonique on en sépare une partie de l'oxyde, et en faisant évaporer la liqueur, on obtient 1°. *des écailles d'un blanc jaunâtre* formées de sous-nitrite et de sous-nitrate au minimum; 2°. *des aiguilles blanches de sous-nitrate au minimum*; 3°. *des cristaux jaunes ressemblant par leur forme au nitrate de plomb octaèdre*. (c) Lorsqu'on décompose le sous-nitrite au maximum par l'acide carbonique, et qu'on fait évaporer la solution au bain de sable, il se sépare des cristaux jaunes de sous-nitrite au minimum (1), lesquels étant redissous dans l'eau ne donnent que des écailles jaunes de sous-nitrite au minimum, soit qu'on fasse concentrer la solution, soit qu'on la traite par l'acide carbonique et qu'on la fasse ensuite évaporer au bain de sable. Or, si le nitrate de plomb qu'on retire du nitrite de M. Proust se formoit dans le traitement qu'on a fait subir à ce sel, pourquoi ne se formeroit-il pas également lorsqu'on

(1) Malgré cela je n'ai pas regardé comme impossible qu'on ne pût trouver un peu de nitrate de plomb dans ces cristaux; j'ai même tâché d'en expliquer la formation. Voyez la note du n°. 43 de mon mémoire. Cependant je n'ai jamais eu d'autre preuve de cette formation que la couleur pâle qu'ont prise les écailles dans quelques opérations.

soumet au même traitement le sous-nitrite au minimum provenant du sous-nitrite au maximum ?

M. Berzelius en traitant le sous-nitrite au minimum par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour en séparer la moitié de l'oxyde, a obtenu des *cristaux octaédres d'un jaune citron* qu'il a regardés comme étant du nitrite neutre. Il est évident que ces cristaux sont les mêmes que ceux que j'ai extraits du sous nitrite au minimum de M. Proust décomposé par l'acide carbonique. M. Berzelius en les traitant par l'eau en a obtenu du sous-nitrate; il pense que ce dernier s'est formé dans l'opération; mais ce que j'ai rapporté plus haut me paroît contraire à cette opinion. Ces cristaux, suivant ce chimiste, donnent 0,70 de résidu lorsqu'on les distille : j'ai dit qu'ils pouvoient être formés de nitrate acide et de nitrite; le résultat de M. Berzelius appuie cette conjecture. S'il existe un nitrite neutre on doit le trouver dans la solution de sous-nitrite au minimum pur passée à l'acide carbonique et abandonnée à elle-même. Voyez la note du n^o. 37 de mon Mémoire.

M. Berzelius a dit que la pellicule blanche qui se forme par le contact de l'air dans la solution des sous-nitrites est du sous-nitrate : je l'ai regardée comme étant produite par la combinaison de l'acide carbonique de l'air avec l'oxyde de plomb. Je fonde mon opinion sur ce que le sous-nitrite au minimum dissous dans l'eau ne donne pas de pellicule blanche lorsqu'il est en contact avec du gaz oxygène pur, et qu'il se trouble par un atome d'acide carbonique. Je ne prétends pas, au reste, que le carbonate de plomb qui se précipite ne soit pas mêlé d'un peu de sous-nitrate; je n'ai pas fait d'expérience pour m'assurer du contraire.

M. Berzelius ayant vu que le sous-nitrite au minimum laissoit 0,80 de base lorsqu'on le distilloit, et que la plus grande partie de l'acide dégagé se condensa dans l'eau de cristallisation à l'état d'acide nitrique fumant, a cherché à déterminer d'après les lois qu'il a découvertes, le rapport de l'eau à l'acide. Il a déterminé ce rapport dans l'hypothèse où l'azote est un corps simple et dans celle où il est un corps composé d'oxygène et d'ammonium. Dans la première hypothèse le sous-nitrite au minimum doit être formé

| | |
|----------------|-------|
| Acide. | 18,13 |
| Base. | 80,00 |
| Eau. | 1,87 |

Mais, suivant M. Berzelius, ce résultat n'est pas admissible, parce que l'eau est en trop petite quantité pour qu'elle puisse condenser la plus grande partie de l'acide à l'état liquide et que cette quantité ne s'accorde pas avec la loi de l'eau de cristallisation des sels. Dans la seconde hypothèse le sous-nitrite doit être formé

| | |
|----------------|------|
| Acide. | 13,6 |
| Oxyde. | 80,0 |
| Eau. | 6,4 |

M. Berzelius admet ce résultat, parce qu'il s'accorde avec les lois qu'il a établies; ainsi la base contient 5,72 d'oxygène, l'eau 5,88, et l'acide nitreux deux fois autant.

J'ai parlé dans mon mémoire de la difficulté qu'on éprouvoit à déterminer l'eau du sous-nitrite au minimum, parce que l'acide commence à s'en dégager à une température de 100° centig. Pour y parvenir je chauffai sur un bain de sable à une douce chaleur du sous-nitrite au minimum jus-

qu'à ce qu'il ne diminuât plus de poids. Le sel ainsi chauffé retenoit encore de l'eau. Comme on pouvoit m'objecter avec fondement qu'une portion d'acide avoit pu se volatiliser, je fis une contre-preuve en distillant le sous-nitrite pourvu de son eau dans une petite cornue de verre communiquant à un tube rempli de muriate de chaux. Le résultat de cette expérience confirma celui de la première, seulement la proportion de base étoit un peu plus forte. Il me parut inutile de détailler cette expérience, mais comme M. Berzelius a une opinion différente de la mienne, je vais la décrire exactement.

Je mis 100 parties de sous-nitrite au minimum pur qui contenoit 80 de base dans une très-petite cornue de verre soufflée à la lampe. Un tube de 14 millimètres de diamètre courbé en arc communiquoit à la cornue par une de ses extrémités et par l'autre à un tube recourbé rempli de muriate de chaux calciné. L'extrémité de ce tube par laquelle les gaz devoient se dégager plongeoit dans du mercure. Le poids de toutes les pièces de l'appareil avoit été déterminé avec une balance très-exacte. Je mis la cornue sur une grille soutenue par des briques et je plaçai dessous une lampe à esprit-de-vin; lorsque la cornue fut échauffée, je l'entourai de charbons ardents. Il se dégagea un peu d'eau; du gaz acide nitreux en grande quantité qui remplit bientôt tout l'appareil et dont une partie s'échappa au dehors. Lorsque l'opération fut terminée, et que tout le liquide qui mouilloit les parois de la cornue fut passé dans le tube intermédiaire, j'arrêtai l'opération; je fermai ce tube et celui contenant le muriate de chaux avec des bouchons pesés; j'introduisis un

tube dans la cornue, je soufflai dessus afin d'en chasser la vapeur nitreuse, sans cela celle-ci auroit été absorbée lorsque l'oxyde de plomb se seroit refroidi. Quand la cornue fut pesée je passai un papier joseph dans le col afin d'enlever l'eau qui pouvoit y rester, je la pesai de nouveau et je vis qu'elle n'avoit pas diminué sensiblement de poids. Il étoit resté dans la cornue 82,5 d'oxyde, tandis que le même sel, décomposé dans un creuset, en avoit donné 80; j'attribue cette différence à ce qu'une portion d'acide n'avoit pas été dégagée par la chaleur ou que malgré la précaution que j'avois prise de souffler dans la cornue, une portion de la vapeur étoit déjà rentrée en combinaison. Le tube intermédiaire contenoit 4,6 parties d'eau, et le tube au muriate de chaux 0,5, ce qui fait pour 100 parties de sous-nitrite au minimum 5,1 d'eau; mais cette eau étoit saturée d'acide nitreux et les tubes qui avoient été pesés pleins d'air le furent pleins de gaz acide nitreux, d'où il suit que le sous-nitrite au minimum ne peut contenir 6,4 d'eau pure, comme le dit M. Berzelius. J'ai dit que ce résultat confirmoit celui de mon analyse, car d'après celle-ci il devoit y avoir plus de 2,26 d'eau dans 100 de sous-nitrite au minimum; or, on pouvoit bien admettre que celle-ci avoit pu absorber près de son poids d'acide nitreux et nitrique.

Je vais exposer maintenant une autre manière de déterminer l'eau de cristallisation du sous-nitrite au minimum, et l'on pourra y avoir d'autant plus de confiance que je la déduirai d'expériences décrites dans mon mémoire: elle confirme ma première estimation.

Quand on fait passer dans une solution de sous-nitrite

de plomb au maximum un courant d'acide carbonique, on en précipite une portion d'oxyde telle que celle qui n'est pas précipitée est à l'acide dans le rapport de 72,48 à 27,52; ce rapport semble constant, car j'ai fait voir que la quantité d'eau dans laquelle le sous-nitrite étoit dissous n'avoit pas d'influence sensible sur le résultat. La décomposition s'arrête par la présence d'un excès d'acide nitreux; or, le sous-nitrite au minimum étant en partie décomposé par l'acide carbonique, il est évident que les deux décompositions doivent mettre à nu une quantité d'acide nitreux qui doit être à l'oxyde non précipité dans le même rapport. Cela étant on peut connoître la quantité d'acide contenue dans le sous-nitrite au minimum, si l'on a déterminé la proportion des élémens du sous-nitrite au maximum, et la quantité de la base du sous-nitrite au minimum. Or, nous sommes d'accord sur ces quantités, M. Berzelius et moi; nous admettons tous les deux 80 de base dans le sous-nitrite au minimum.

Plusieurs expériences que j'ai faites sur la décomposition du sous-nitrite au minimum m'ont prouvé que l'acide carbonique séparoit de 5 grammes de ce sel 1^{gr}.74 d'oxyde, donc il restoit dans la liqueur 2,26 de base; maintenant qu'on établisse cette proposition;

$72,48 : 27,52 :: 2,26 : x$, on aura 0,858 pour l'acide nitreux contenu dans 5 grammes de sous-nitrite au minimum; or, si l'on soustrait de cinq grammes 4^{gr}. de base et 0,858 d'acide, il restera 0,142 pour l'eau de cristallisation, ou pour 100

| | | | |
|----------------|----------------|----------------|-----|
| Acide. | 17,16. | 17,67. | 100 |
| Oxyde. | 80,00. | 82,33. | 465 |
| Eau. | 2,84 | | |

D'après la première détermination j'avois admis un peu plus de 2,26 d'eau. Si l'on calcule maintenant la proportion de base contenue dans le sous-nitrite au maximum, en supposant qu'elle soit double de celle du sous-nitrite au minimum, on aura 90,2 au lieu de 90,1 que j'ai trouvé par l'expérience.

MÉMOIRE

Sur le moyen d'analyser plusieurs matières végétales et le Liège en particulier.

Lu à la 1^{re}. Classe de l'Institut, le 10 janvier 1814.

PAR M. CHEVREUL.

PREMIÈRE PARTIE.

I. **L**ES parties des plantes sur lesquelles l'analyse s'exerce, se présentent au chimiste dans deux états : ou ces parties sont pourvues d'une assez grande quantité d'eau pour qu'on puisse en extraire un suc par la pression, ou elles sont dépourvues de ce liquide, soit qu'elles l'aient perdu par la dessiccation, soit que naturellement elles n'en contiennent point. Dans le premier cas la matière végétale est dans l'état le plus propre à l'analyse, car en l'écrasant et en l'exprimant on obtient dans le suc le plus grand nombre de ses principes immédiats ; et, comme on sait, la première condition pour séparer ces principes les uns des autres, est qu'ils soient à l'état liquide : c'est pour cette raison qu'il faut traiter les matières végétales sèches par les dissolvans, afin de les mettre dans le même état que celles qui contiennent de l'eau de végétation. Mais il arrive presque toujours que les principes immédiats des matières sèches ont contracté en-

semble une union si forte, que quelques-uns d'entre eux qui sont dissous par plusieurs réactifs lorsqu'ils sont isolés, ne peuvent plus l'être dans l'état de combinaison.

2. J'ai exposé, dans l'introduction de mon analyse des feuilles du pastel, les difficultés de l'analyse végétale considérée cependant dans la circonstance où les principes immédiats sont en dissolution dans un liquide ; j'ai rapporté ces difficultés à l'affinité mutuelle des principes, et au peu d'énergie des réactifs que l'on étoit forcé d'employer pour leur séparation : mais lorsque ces mêmes principes ne peuvent être dissous dans les circonstances ordinaires, il se présente de nouvelles difficultés qui nous conduisent à quelques considérations sur les dissolvans. Il est évident que pour opérer une séparation des principes qui sont dans le cas dont nous parlons, il faut commencer par les dissoudre, et que pour y parvenir il faut augmenter l'énergie des dissolvans qu'on à coutume d'employer, tels que l'eau, l'alcool et l'éther, ou bien faire usage de réactifs plus puissans que ces liquides, tels que des acides ou des alcalis.

3. On augmente, en général, l'énergie des dissolvans en élevant leur température ; à la vérité, cette énergie est très-limitée sous la pression de 76 centimètres de mercure, à cause de la facilité avec laquelle ces agens se réduisent en vapeur ; mais en s'opposant à cette vaporisation on peut les échauffer à un très-haut degré, ainsi que Papin l'a démontré par l'appareil qui porte son nom et qui honorera toujours l'esprit de son inventeur. Mais en voulant augmenter l'énergie des dissolvans par l'élévation de la température, on risque de décomposer les principes que l'on veut séparer ; et alors on

peut demander si d'employer des dissolvans énergiques (1) à une basse température, ne seroit pas préférable à en employer de foibles à une température élevée.

4. Dans la plupart des analyses minérales, où l'on a pour objet de séparer des composés binaires les uns d'avec les autres, on peut employer, sans crainte d'en changer la nature, les dissolvans les plus énergiques, par la raison que ceux-ci ont plus de tendance à s'unir avec le composé qu'ils dissolvent, qu'avec l'un de ses élémens, et que cette tendance augmentant l'affinité mutuelle des élémens, maintient par là même l'existence du composé : quand les mêmes dissolvans agissent sur une matière organique formée de trois ou quatre élémens, il arrive presque toujours qu'ils ont moins d'affinité pour cette matière qu'ils n'en ont pour un ou plusieurs corps qui peuvent se former à ses dépens; c'est donc une cause de décomposition, et ce qui peut encore la favoriser, c'est l'affinité que des élémens qui n'entrent pas dans la composition des corps qui s'unissent aux dissolvans ont l'un pour l'autre. Ainsi quand la potasse agit sur la plupart des matières animales, elle les réduit en plusieurs composés qui s'unissent avec elle, tandis que l'hydrogène et l'azote qui ne font pas partie de ces composés se dégagent à l'état d'ammoniaque (2). Il n'en est pas de même des dissolvans moins énergiques; ils tendent à s'unir avec la même force à tous les

(1) Par dissolvant énergique j'entends celui qui dissout un certain nombre de corps parmi lesquels il s'en trouve que les dissolvans ordinaires, tels que l'eau et l'alcool, ne peuvent attaquer; dans ce moment je ne prends point en considération le changement de nature que les corps dissous peuvent avoir éprouvé.

(2) Nul doute que cette décomposition ne soit opérée parce que l'affinité de la

principes de la matière organique soumise à leur action, ils agissent par une véritable affinité résultante, et quand même ils auroient plus d'affinité pour certains corps provenant de la décomposition de cette matière, cette affinité ne seroit pas assez forte pour déterminer cette décomposition, même à une température plus élevée que celle à laquelle on a coutume de les faire agir; les dissolvans peu énergiques, tels que l'eau et l'alcool, ne tendent donc pas, en général, à décomposer par eux-mêmes les matières organiques (1) (surtout celles qui sont sèches): lors donc on soumettra celles-ci à l'action de ces agens dans un digesteur, il n'y aura guère à craindre que l'action du calorique. Si ces raisonnemens sont justes, il est évident qu'il vaudra mieux employer les dissolvans foibles à une température élevée, que les énergiques à une température basse, parce qu'il est toujours plus facile d'abaisser la tem-

potasse pour les corps auxquels elle se combine est supérieure à l'affinité résultante que la matière animale exerce sur elle, et peut-être encore cette décomposition est-elle aidée par l'affinité de l'hydrogène pour l'azote. Au reste, ce résultat n'a rien d'étonnant, les dissolvans énergiques appartenant à la classe des acides ou des alcalis, il arrive que quand ils agissent sur des matières organiques neutres, ils tendent en général à opérer la formation de nouveaux composés doués d'une affinité antagoniste à celle qui leur est propre (*): c'est ainsi que les alcalis changent les corps gras en véritables acides, l'acide sulfurique, les matières azotisées en ammoniaque et en eau; à la vérité ce liquide est neutre, mais dans certains cas il peut être considéré comme une base foible. (Note ajoutée depuis que ce Mémoire a été lu à l'Institut.)

(1) Ceci doit principalement s'appliquer aux matières végétales, car il paroît, d'après des expériences de M. Berzelius, que l'alcool et l'éther auroient assez d'énergie pour changer plusieurs matières animales en substance grasse.

(*) Nous disons en général, parce qu'il n'est pas absolument impossible que des corps opposés de nature produisent les mêmes résultats. (Voyez la note du n°. 26 de notre quatrième Mémoire sur les Corps gras.)

pérature que de diminuer une action qui tient à la nature même des corps qui l'exercent, et qui paroît ne pouvoir s'exercer qu'autant qu'elle produit une décomposition (1).

5. Ayant une fois donné la préférence aux dissolvans foibles sur les dissolvans énergiques, j'ai été naturellement conduit à employer l'appareil de Papin, dont s'étoient déjà servis l'abbé Collomb pour dissoudre le vernis de la soie, et M. Vauquelin pour faire l'analyse des cheveux; mais cet appareil tel qu'il a été conçu par son auteur, et tel qu'il a été exécuté depuis, étoit peu propre à faire des expériences de recherches, parce qu'une partie des produits se perdoit dans l'atmosphère, et qu'il n'étoit pas toujours facile de manier sans accident un vase pesant de 5 à 9 kilogrammes. Sentant tous les avantages que l'analyse pouvoit retirer de l'usage du digesteur, j'ai dirigé tous mes efforts pour le rendre propre à l'emploi que je voulois en faire; l'appareil que j'ai fait exécuter différant principalement de celui de Papin, en ce qu'il peut servir à la distillation, je l'appelle *digesteur distillatoire*. Je vais en donner la description.

6. La figure 1 représente la coupe d'un vaisseau de cuivre allié de très-peu de zinc. Sa cavité est cylindrique. Elle a de 0^{met.},090 de diamètre et 0^{m.}167 de profondeur; ses parois ont 0^{met.},010 d'épaisseur. A 0^{met.},004 du bord il y a un bourrelet épais portant quatre appendices qui sont chacun percés d'un trou à vis; *a a* sont deux de ces appendices.

(1) Je ne prétends pas dire que l'on ne doive jamais employer dans l'analyse organique un dissolvant énergétique; parce que s'il est vrai que beaucoup de corps soient altérés par son action, il suffit qu'il y en ait quelques-uns qui ne le soient pas, pour que ce dissolvant soit un moyen d'analyse dans *certaines cas*, mais *hors ces cas*, ce qui précède (n°. 4) est *généralement vrai*.

Figure 2. Cylindre d'argent fermé par une extrémité; le bord est rabattu horizontalement, de manière qu'il s'applique exactement sur celui du vaisseau (fig. 1) lorsque le cylindre est introduit dans ce dernier (1).

Figure 3. Diaphragme d'argent percé de petits trous, comme ceux d'une écumoire : dans le milieu il porte une tige de $0^m,035$ de longueur, surmontée d'un croissant. α^1 représente la coupe et α^2 le plan de ce diaphragme. Il doit avoir un diamètre tel qu'il puisse entrer exactement dans le cylindre fig. 2.

Figure 4. Couvercle de l'appareil. Il est revêtu intérieurement d'une calotte d'argent qui y est maintenue par des vis. Il emboîte le vaisseau (fig. 1) à la manière d'un couvercle de tabatière, et il porte quatre appendices percés de trous qui correspondent à ceux des appendices de ce même vaisseau. $b b$ sont deux de ces appendices. $c c$ sont les vis de fer qui servent à fermer l'appareil; on les serre au moyen de la clef d .

Le couvercle est percé d'une ouverture e de $0^{met},008$ diamètre dans la partie inférieure. A l'extérieur de l'ouverture se trouvent deux filets à vis f et g .

Figure 5. $h h$ est une boîte cylindrique dans laquelle est renfermée une soupape i destinée à fermer l'ouverture e . Cette boîte se visse en F au couvercle; elle porte cinq trous; un en k qui donne passage à la tige de la soupape i , et quatre autres qui sont destinés à laisser échapper la vapeur qui se

(1) Si ce vaisseau n'a pas une certaine épaisseur, il arrive, quand l'appareil est en expérience, qu'une portion de liquide passe au travers et se répand dans le peu d'espace qui reste entre le cylindre et les parois intérieures du vaisseau de cuivre (fig. 1). Pour parer tout-à-fait à cet inconvénient, il seroit bon de recouvrir l'intérieur de ce dernier d'une feuille d'argent.

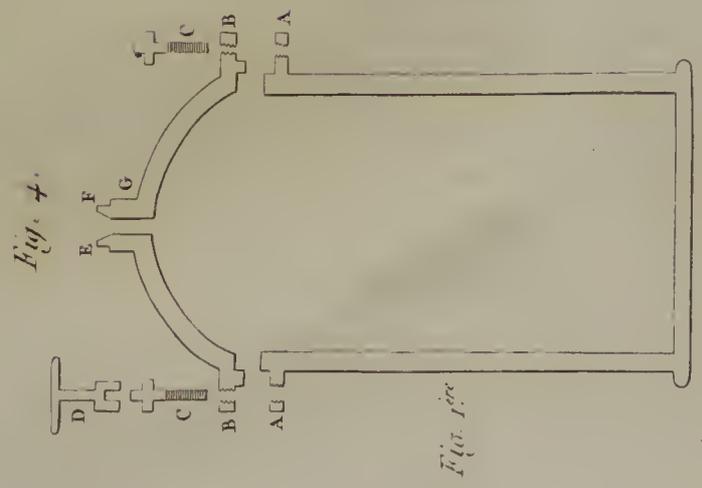
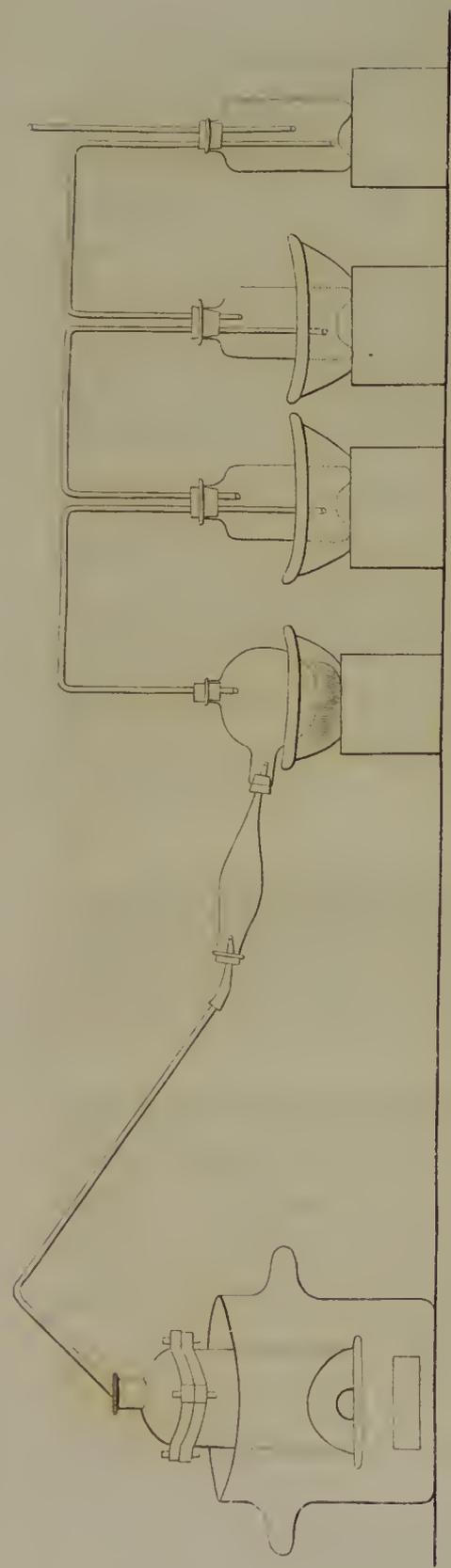


Fig. 4.

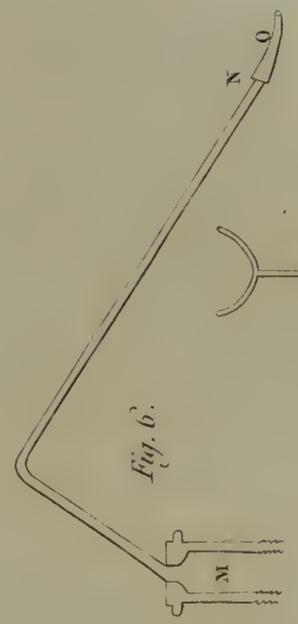


Fig. 6.

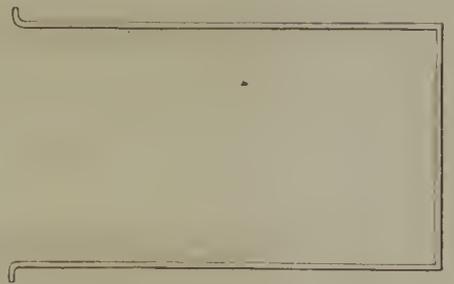


Fig. 2.



Fig. 3.

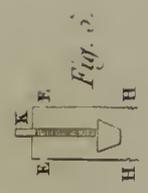


Fig. 5.

dégage de l'appareil; *ZZ* sont deux de ces trous. La soupape est maintenue sur l'ouverture au moyen d'un ressort de laiton en spirale.

Figure 6. Tube qui se visse sur le couvercle au moyen du filet *g*. La partie *m* renferme la boîte à la soupape, de manière que quand le digesteur est en expérience, les vapeurs qui sortent par les trous *ZZ* de la boîte sont conduites par le tube dans un appareil qui se compose d'une allonge, d'un ballon tubulé et de deux flacons de Woulf: les trois dernières pièces sont placées dans des terrines destinées à recevoir des matières réfrigérantes. Quand on opère avec de l'eau et même avec de l'alcool, un seul flacon est suffisant. Pour qu'on puisse nettoyer facilement l'extérieur du tube, il faut qu'il ait la forme représentée à la fig. 6, et qu'il puisse recevoir à l'extrémité *n* un ajutage *o*.

7. Quand on veut faire usage de l'appareil, on applique un cercle de carton fin sur le bord du vaisseau (fig. 1). On met la matière à examiner dans le cylindre d'argent, et on introduit celui-ci dans le vaisseau précédent. On soule la matière avec le diaphragme, puis on verse par-dessus l'eau, l'alcool ou tout autre dissolvant. Le diaphragme sert, pendant le cours de l'opération, à maintenir la matière plongée dans le liquide. Il empêche par là qu'elle ne soit projetée dans le trou de la soupape et sur les parties du vaisseau qui sont sèches. Sur le bord rabattu du cylindre on met un cercle de carton humecté d'eau par-dessus, on applique le couvercle muni de la soupape, et on le ferme au moyen des vis. On place le digesteur dans un fourneau, et on y adapte ensuite le tube (fig. 6); au moyen de son ajutage on le met

en communication avec l'allonge et les vaisseaux destinés à condenser les produits volatils des matières mises en expérience de la façon représentée (fig. 7). On entoure le digesteur de charbons ardents, en ayant l'attention de n'élever la température que graduellement et de la soutenir au même degré, à partir du moment où les vapeurs se condensent dans l'allonge : il est inutile de faire observer qu'une chaleur douce et prolongée est préférable à une chaleur brusque et rapide. Si l'on connoît l'espace que le liquide du digesteur occuperoit s'il étoit dans le ballon, et si l'on a divisé cet espace en plusieurs parties, on peut savoir par la quantité de liquide qui passe celle qui reste dans le cylindre, et par là on est averti du moment où l'on doit arrêter l'opération. Quand on a cessé le feu, on attend que l'appareil soit refroidi à quelques degrés au-dessous de la température nécessaire pour vaporiser le liquide du digesteur à la pression ordinaire, on dévisse le couvercle, on tire le cylindre hors du vaisseau de cuivre, on verse le liquide sur un filtre en pressant en même temps la matière avec le diaphragme. D'après ce que je viens de dire, on voit que le cylindre d'argent est utile non-seulement pour empêcher les substances qu'on examine d'avoir le contact du cuivre (1), mais encore pour faciliter la manipulation, car rien n'est plus aisé que de verser sans accident et sans perte le liquide du cylindre sur un filtre; il n'en seroit pas de même si les substances étoient contenues dans le vaisseau de cuivre.

(1) Lorsqu'on opère sans cylindre d'argent, le résidu de ces substances, et souvent même le liquide avec lequel elles ont digéré, contiennent de l'oxyde de cuivre.

8. Pour que le digesteur distillatoire remplisse sa destination, il faut pouvoir varier à volonté la température des corps qui y sont renfermés, de manière qu'on produise celle qui est la plus convenable à l'expérience que l'on s'est proposé de faire; il faut de plus pouvoir donner une indication de cette température assez précise pour qu'on ait la faculté de la reproduire dans des expériences ultérieures. Il est évident que la chaleur sera d'autant plus grande dans l'intérieur de l'appareil que l'on opposera plus d'obstacle à la vaporisation du liquide qui y sera contenu, et que la surface inférieure de la soupape sera plus petite. Or, les dimensions de celle-ci restant les mêmes, il est clair qu'en changeant la force du ressort, soit en en faisant varier le diamètre ou le nombre des spires, on fera pareillement varier la température. Quand on aura trouvé, par des essais, le ressort convenable à une expérience, on attachera la tige de la soupape à une romaine, et on en déterminera la force; de cette manière on reproduira à volonté la température à laquelle on aura opéré, en prenant un ressort égal à celui qui aura servi et en faisant usage, bien entendu, du même liquide.

9. Le moyen que je viens de donner est suffisant pour le genre d'expérience auquel j'ai destiné principalement le digesteur distillatoire; cependant il ne seroit point assez exact pour indiquer les températures absolues, en admettant même que la force de la vapeur des liquides que l'on échaufferoit dans cet appareil eût été déterminée depuis le terme où ils commencent à bouillir sous la pression ordinaire jusqu'à celui où le mercure entre en ébullition, par la raison que la force d'un ressort métallique diminue à mesure qu'il est pénétré

par la chaleur. Au reste, si des expériences exigeoient la connoissance exacte d'une température inférieure à celle où le mercure se vaporise, on pourroit introduire un thermomètre dans le digesteur; pour cela on ménageroit dans le couvercle un trou propre à recevoir une vis : celle-ci seroit percée de manière à être traversée par la tige d'un thermomètre qui y seroit exactement fixée.

10. Résumons maintenant les avantages que présente le digesteur distillatoire dans l'analyse végétale et animale : 1^o. Les dissolvans y acquièrent une grande énergie, ils peuvent agir sur des matières qu'ils ne pourroient attaquer dans les circonstances ordinaires; 2^o. l'on peut recueillir les produits volatils qui se dégagent d'une opération; 3^o. lorsqu'il faut traiter une matière un grand nombre de fois, par l'alcool et l'éther, l'opération devient très-dispendieuse par la quantité de dissolvant qui se perd, et en second lieu quand on fait bouillir plusieurs substances dans ces liquides, il se produit des soubresauts qui projettent au dehors des vases une partie des matières qui s'y trouvent; en opérant dans le digesteur on recueille tout le dissolvant qui se volatilise, et l'on ne craint pas que la matière soit projetée au dehors; 4^o. il est très-facile de varier les degrés de chaleur au moyen des ressorts, et de transvaser sans perte les liquides mis en expérience dans le cylindre d'argent. Enfin j'ai tout lieu de penser que l'utilité de l'appareil que je viens de décrire ne sera pas bornée aux analyses végétales et animales, mais qu'elle s'étendra à la chimie des corps inorganiques.

SECONDE PARTIE.

Analyse du Liège.

11. On prit des bouchons de première qualité, qui avoient une couleur rosée et une odeur agréable; on les coupa en feuillets minces avec un scalpel, en ayant le soin de séparer la matière pulvérulente rougeâtre qui se trouve dans les interstices du liège; on divisa les feuillets en lanières et on en mit 20 grammes dans le cylindre d'argent du digesteur. Le vaisseau fut recouvert d'une glace dépolie et plongé dans un bain d'eau bouillante. Il se dégageda une odeur aromatique et une vapeur aqueuse qui se condensa en gouttelettes sur la glace. Ces gouttelettes rougissoient assez fortement la teinture de tournesol; il est vraisemblable qu'elles devoient cette propriété à l'acide acétique. Le liège chauffé jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de condensation d'humidité sur la glace, pesoit 19^{gr},2; il avoit donc perdu 8 décigram.

§ 1er.

Traitement du Liège par l'eau.

12. Vingt grammes de liège parfaitement desséchés, furent soumis à l'action de l'eau dans le digesteur. Le ressort pressoit la soupape avec une force égale à 2,5 kilog.; on fit vingt lavages; dans chaque, on employoit huit décilitres d'eau et on cessoit de chauffer quand il en avoit passé deux ou trois dans le ballon adapté au digesteur.

13. L'eau qui s'étoit volatilisée avoit une odeur forte de liège; elle tenoit en suspension des flocons blancs qui paroiss-

soient de nature huileuse, car ayant remarqué que l'eau couloit sur les parois du ballon sans y adhérer, j'y versai de l'alcool bouillant, et celui-ci acquit la propriété de se troubler lorsqu'on le mêloit avec de l'eau. J'ai tout lieu de penser que cette matière est le principe odorant du liége et qu'elle peut cristalliser, car dans plusieurs opérations, je l'ai observée sous la forme de petites écailles brillantes; l'eau, outre le principe dont je viens de parler, contenoit un peu d'acide acétique, et une quantité notable d'ammoniaque qui provenoit de l'eau dont on s'étoit servi.

14. Les deux premiers lavages avoient déposé par le refroidissement des atomes d'une matière cristallisée que je crois semblable à une combinaison d'acide gallique et d'un principe colorant jaune, que j'ai découverte dans la noix de galle. Ces lavages filtrés furent réunis aux autres, puis distillés. Le produit qu'ils donnèrent contenoit de l'acide acétique et un peu de principe odorant. Le résidu de la distillation étoit d'un jaune rougeâtre, il tenoit en suspension des flocons d'un brun pourpre qui seront examinés dans la suite (20); on l'épuisa par l'alcool, d'abord à froid, puis à chaud. Tous les lavages alcooliques furent réunis et distillés; l'alcool qui se volatilisa ne paroissoit point contenir de principes étrangers; la liqueur qui avoit été rapprochée dans la cornue fut concentrée de nouveau dans une capsule; à mesure que l'alcool s'évaporoit, il se déposoit des *gouttelettes d'apparence huileuse* qui étoient d'une belle couleur orangée et assez fluides. Quand tout l'alcool fut volatilisé, on versa un peu d'eau sur la matière et on sépara un *liquide brun orangé* de la *matière d'apparence huileuse*.

Examen du liquide brun orangé.

15. Il fut étendu d'eau et filtré. Il ne resta presque rien sur le papier. Le liquide étoit *acide*, il avoit une odeur de benjoin très-agréable, et une saveur astringente; il coaguloit la gélatine; il précipitoit l'acétate de plomb en jaune roux, le sulfate de fer en flocons bruns, une partie du précipité restoit en dissolution dans la liqueur, qui étoit jaune et la faisoit paroître d'un beau vert d'émeraude. La couleur du liquide et celle du précipité de plomb indiquoient la présence d'un *principe colorant jaune*; sa saveur astringente et sa propriété de précipiter la gélatine, la couleur qu'il prenoit par son contact avec le sulfate de fer indiquoient celle d'une *matière astringente* analogue à celle de la noix de galle. Comme je pense que l'acide gallique est un des principes de cette matière, j'ai tout lieu de croire que cet acide existe dans le liquide brun orangé, et que c'est lui qui donne au liége la propriété d'être noirci par les solutions de sels de fer. Outre ces principes, le liquide contenoit une *matière azotée*, car l'ayant fait bouillir avec du carbonate de baryte il se sépara un peu de *matière brune* qui donna du carbonate d'ammoniaque à la distillation. Le liquide séparé de cette matière étoit acide, quoiqu'il eût bouilli avec un excès de carbonate de baryte. Il fut évaporé en consistance de sirop, puis mêlé à l'alcool, il se sépara *des flocons fauves qui devinrent bruns* en séchant, et qui contenoient 1^o. de *la matière azotée*; 2^o. du *principe colorant jaune*; 3^o. de *la matière astringente*; 4^o. un *acide*, dont je n'ai pu déterminer la nature, qui étoit en partie saturé par la barite;

cette combinaison étoit soluble dans l'eau. La solution alcoolique évaporée laissa un résidu d'un beau jaune d'or qui rougissoit fortement le tournesol, et qui donnoit à la distillation un produit très-acide, un liquide pourpre (1) et un charbon tenant un peu de carbonate de baryte. Ce résidu étoit plus soluble dans l'alcool étendu de son volume d'eau que dans l'alcool pur. Il étoit dissous par l'eau, à l'exception d'une matière blanche grenue que je n'ai pu examiner : cette solution précipitoit en jaune l'acétate de plomb, elle devenoit orangée par la potasse et verte par le sulfate de fer. Elle contenoit du *principe colorant jaune*, de l'*acide gallique*, et un autre *acide végétal*, car l'acidité qu'elle manifestoit étoit beaucoup plus intense que celle qu'on pouvoit lui soupçonner d'après la quantité d'acide gallique qui s'y trouvoit. Peut-être retenoit-elle un peu de matière azotée.

Examen de la matière d'apparence huileuse.

16. On passa plusieurs fois de l'eau bouillante sur cette matière, puis on la délaya dans l'alcool, presque tout fut dissous. La solution étoit d'un rouge brun; elle ne se troublait que légèrement, quand on la mêloit avec de l'eau; d'où je conclus que si cette matière avoit été une huile ou une résine pure, sa solution eut été beaucoup plus troublée. La liqueur évaporée se couvrit de pellicules et déposa une *matière d'un brun rougeâtre*, qui se ramollissoit par la chaleur sans devenir fluide. Le liquide d'où celle-ci s'étoit séparée avoit une couleur jaune, une odeur agréable et une saveur

(1) L'extrait alcoolique du pastel m'avoit déjà présenté un semblable liquide.

astringente. Le papier de tournesol, l'acétate de plomb, le sulfate de fer, la gélatine et l'oxalate d'ammoniaque firent connoître qu'il contenoit *un acide libre*, du *principe colorant jaune*, un *atome d'acide gallique*, de *la matière astringente* et un *peu de chaux*. La couleur un peu rougeâtre du précipité de plomb et de la matière huileuse m'ont fait présumer que, outre ces corps, il pouvoit y avoir un *principe colorant rouge*. Quant à la matière d'un brun rougeâtre, elle m'a paru formée des mêmes élémens, mais dans une proportion différente. Elle contenoit une quantité notable de *matière azotée*; le produit qu'elle donna à la distillation étoit acide, mais il tenoit de l'ammoniaque. Son odeur approchoit un peu de celle qui se manifeste lorsqu'on perce un bouchon avec un fer chaud : cela me porte à croire que la matière d'apparence huileuse pouvoit contenir un peu d'une substance résineuse dont je parlerai dans la suite (42).

16 *bis*. L'eau qu'on fit digérer pendant plusieurs jours sur la matière d'apparence huileuse, lui fit perdre sa fluidité et en sépara une substance rougâtre qui n'étoit presque pas soluble dans l'alcool, et qui contenoit beaucoup de matière azotée.

17. La partie de l'extrait aqueux de liége qui n'avoit pas été dissoute par l'alcool (14), fut traitée par l'eau froide, puis par l'eau bouillante; il resta une matière *d'un brun noir* qui sera examinée plus bas.

18. Tous les lavages aqueux furent réunis et évaporés; ils déposèrent des flocons bruns, en grande partie formés de matière azotée; ils furent filtrés; ils présentèrent alors un liquide roux contenant, 1^o. un *acide* en partie saturé par

la chaux (1), et des atomes de *magnésie* et d'*oxide de fer*; 2°. *une matière insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau* qui donnoit un produit acide à la distillation; 3°. *du principe colorant jaune*; 4°. *du principe colorant rouge*, si toutefois il en existe dans le liége; 5°. un peu d'*acide gallique*; 6°. un peu de *matière azotée*. Les quatre dernières matières m'ont paru être en combinaison avec la seconde et avec de la chaux ou le sel calcaire (2).

19. La matière d'un brun noir qui n'avoit pas été dissoute par l'eau (17) étoit acide; elle contenoit de l'*acide gallique* (car quand on la délayoit sur un verre et qu'on y mêloit un peu de sulfate de fer, sa couleur devenoit d'un noir foncé); de *la matière azotée*, car elle donna à la distillation un premier produit acide, puis un second très-alcalin. Le charbon incinéré laissa beaucoup de *chaux* et d'*oxyde de fer*: il ne me paroît pas douteux que cette matière ne fût principalement formée de *gallate de fer*, d'une combinaison de *matière astringente* et de *matière azotée*, et de *chaux*. Il est vraisemblable que ces corps fixoient un peu de principes colorans jaune et rouge.

(1) 100 parties du liquide roux qui avoit été réduit en extrait sec, ont donné 38 de charbon et 16 de cendre presque entièrement formée de chaux légèrement carbonatée.

(2) Voici comment je crois m'être assuré de ce que j'avance. J'ai mêlé ce liquide roux à un excès d'acide oxalique, il s'est séparé de l'*oxalate de chaux* mêlé d'un peu de *matière azotée brune*. J'ai filtré, puis distillé la liqueur; j'ai obtenu des atomes d'*acide acétique*; j'ai mêlé le résidu à une quantité d'eau de chaux suffisante pour neutraliser l'acide oxalique, j'ai filtré, puis évaporé la liqueur en sirop: dans cet état l'alcool lui a enlevé du principe colorant jaune et de l'acide gallique, il a laissé la matière soluble dans l'eau, retenant encore du principe colorant.

20. Quant aux flocons noirs qui s'étoient déposés pendant l'évaporation de l'extrait aqueux du liége (14), ils étoient en grande partie formés de *gallate de fer*, de matière *azotée*, unis probablement à de la *matière astringente* et à de la *chaux*. Leur composition étoit donc analogue à celle de la matière que nous venons d'examiner.

21. Il suit des expériences précédentes, que le liége traité par l'eau dans le digesteur a donné un principe aromatique et un peu d'acide acétique, qui ont passé avec l'eau qui s'est distillée; en second lieu, un extrait formé d'un *principe colorant jaune*, d'un *principe colorant rouge*, d'un *acide* que je n'ai pu déterminer, d'*acide gallique*, d'une *substance astringente*, de *matière azotée*, d'une *matière soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool*, de *gallate de fer*, de *chaux*, et d'un *atome de magnésie*. Quand on a traité cet extrait par l'alcool, on a dissous une *combinaison de principe colorant d'acide gallique* et de *l'acide indéterminé*, un autre *d'acide gallique et d'un principe* qui formoit avec lui une *matière astringente*, enfin un peu de *matière azotée* qui m'a paru être unie aux deux combinaisons dont je viens de parler : ce qui n'a pas été dissous par l'alcool étoit un *sel acide calcaire*, une *substance qui donnoit un produit acide à la distillation et qui étoit unie à un peu de principe colorant*, ces deux matières étoient solubles dans l'eau, enfin du *gallate de fer*, et une *combinaison de matière azotée, de matière astringente tenant de la chaux*.

22. Le liége qui avoit été traité par l'eau dans le digesteur, avoit cédé à ce liquide 2^{gr},85 de matière, car lorsqu'il eut

été exposé au soleil pendant deux jours, puis desséché au bain marie, il ne pesoit plus que 17^{gr},15. Dans cet état il avoit une couleur grise rosée, les parties qui étoient pulvé-
rulentent s'attachoient avec force aux corps qu'on leur pré-
sentoit, en cela il se comportoit comme la poussière de
bois; quand on le regardoit au soleil, il paroïssoit tout par-
semé de petits grains brillans. Lorsque le liége sort du digesteur,
après avoir été traité par l'eau, il peut retenir près de la
moitié de son poids de ce liquide sans paroître mouillé.

§ II.

Traitement par l'alcool, du liége épuisé par l'eau.

23. Les 17^{gr},15 de liége qui avoient été traités par l'eau
le furent par l'alcool d'une pesanteur de 0,816. On fit cin-
quante lavages.

24. Les huit premiers furent réunis, ils étoient colorés en
jaune; ils se troublèrent par le refroidissement et déposèrent
une matière d'un blanc jaunâtre, qui se fondit dans l'eau
bouillante, resta à sa surface, et se figea par le refroidisse-
ment en une matière qui ressembloit à la cire légèrement
colorée en jaune.

25. Les lavages filtrés furent concentrés au sixième de
leur volume; on laissa le résidu se refroidir lentement sur le
bain de sable où la distillation avoit été faite. 15 heures
après, on observa qu'il s'étoit déposé de petits cristaux blancs
brillans d'une matière que j'appellerai *cérine*. Ils furent
recueillis sur un filtre.

26. La liqueur filtrée fut concentrée de nouveau; par le
refroidissement elle déposa une matière qui n'étoit point

cristallisée et qui différoit beaucoup de la cérine par son aspect; il y en avoit trop peu pour qu'on cherchât à la recueillir; en conséquence on abandonna la liqueur à l'évaporation spontanée, il se déposa une *matière résineuse molle*.

27. La liqueur d'où celle-ci s'étoit déposée, fut étendue d'eau, concentrée et filtrée. Dans cet état, elle étoit acide; mais je crois que l'acide acétique contenu dans l'alcool qui avoit été employé à traiter le liége contribuoit à lui donner cette propriété. Elle étoit colorée en jaune rougeâtre par les *principes colorans* que nous avons trouvés dans l'extrait aqueux, elle devenoit verte par le sulfate de fer, ce que j'attribue au mélange de sa couleur avec celle du gallate de ce métal, elle précipitoit légèrement la gélatine, conséquemment elle contenoit de la *matière astringente*; en traitant le résidu de son évaporation par l'alcool, j'en séparai de la *matière azotée* qui étoit unie à la précédente.

28. Les liqueurs provenant du quatrième lavage au quatorzième inclusivement, furent réunies; comme elles ne s'étoient presque pas troublées par le refroidissement on les distilla sans les filtrer, elles déposèrent après la concentration une *matière qui n'étoit point cristallisée*, mais qui sembloit se rapprocher de la cérine par d'autres propriétés physiques.

29. Les liqueurs (28) concentrées furent filtrées et réunies au résidu de la distillation de tous les lavages alcooliques suivans, parce que je m'aperçus que ces liquides contenoient les mêmes principes; je les mêlai avec de l'eau, je les fis chauffer pour en chasser les dernières portions d'alcool, et ensuite je les filtrai. La liqueur contenoit des *principes colorans*, de l'*acide gallique*, très-peu de *matière astringente*, et de la

matière azotée, elle ressembloit donc à la liqueur (27). Ce qui n'avoit point été dissous par l'eau, étoit formé d'une *matière résineuse* qui ne m'ayant paru différer de celle dont il est parlé (26) que par plus de mollesse, y fut réunie.

30. Cette matière fut traitée plusieurs fois par l'eau bouillante, puis par l'alcool froid et enfin par l'alcool bouillant. Ce qui ne fut pas dissous étoit, en grande partie, de la *matière azotée* retenant un peu de résine.

31. *Lavage alcoolique fait à froid.* Il fut concentré aux cinq sixièmes de son volume. Par le refroidissement, il déposa des flocons qui paroisoient blancs, mais qui avoient l'aspect d'une matière cireuse jaune lorsqu'ils furent rassemblés sur un filtre; ils adhéroient au papier; ils se fondent par la chaleur. La petite quantité que j'en recueillis m'empêcha de les examiner. Le lavage filtré fut mêlé à l'eau; il y eut un précipité abondant de matière résineuse: ce qui resta en dissolution consistoit en principe colorant, en acide gallique: il n'y avoit pas de matière astringente. La matière résineuse fut traitée plusieurs fois de suite par l'alcool froid et la solution fut mêlée à l'eau, et cela jusqu'à ce qu'elle ne lui cédât plus rien ou presque rien. C'est dans cet état que je l'examinerai sous le nom de *résine molle*.

32. *Lavage alcoolique fait à chaud.* Il se troubla par le refroidissement, le dépôt étoit absolument semblable à celui qui s'étoit formé dans le lavage précédent concentré (31). Ce qui resta en dissolution m'a paru formé de la même matière unie à de la résine molle.

33. Je vais examiner maintenant, 1^o. *la cérine*; 2^o. *la résine molle*; 3^o. *la matière déposée* par la concentration du

quatrième lavage au quatorzième inclusivement (28); 4^o. *la matière déposée* par le refroidissement des trois premiers lavages alcooliques (24).

Cérine.

34. J'appelle cette matière *cérine*, parce qu'elle a plusieurs points de ressemblance avec la cire; mais comme elle en diffère à plusieurs égards, j'ai cru devoir l'en distinguer par un nom particulier. La *cérine* cristallise, et ne peut être confondue avec aucun des corps connus. Cependant je n'ose affirmer qu'elle soit un principe immédiat pur, ou même une combinaison de plusieurs de ces principes en proportion constante (1), parce que faute d'en avoir eu une assez grande quantité, les essais auxquels je l'ai soumise ont été très-peu nombreux. 20 Grammes d'un échantillon de liège m'ont donné 0^{gr},36 de *cérine*, tandis que la même quantité d'un autre échantillon m'en a donné 0^{gr},51.

35. La *cérine* est en petites aiguilles blanches. Quand elle n'a pas été redissoute plusieurs fois de suite dans l'alcool, elle retient du principe colorant jaune qui devient sensible lorsqu'on l'expose à une chaleur suffisante pour la fondre. Elle ne se liquéfie pas dans l'eau bouillante, elle s'y ramollit un peu et gagne le fond de l'eau. La cire se comporte bien différemment, elle se fond à 62,75 en un liquide qui reste à la surface de l'eau.

(1) Dans l'analyse de la noix de galle, je reviendrai sur la distinction des principes immédiats de nature végétale, et j'examinerai cette question: si la propriété de cristalliser est un caractère suffisant pour assurer qu'une matière végétale est un principe immédiat pur.

36. Lorsqu'on jette la cérine sur un charbon rouge, elle se volatilise en fumée blanche qui est légèrement aromatique : en cela elle se comporte comme la cire et beaucoup de corps gras. Si on la chauffe dans une petite cornue, elle se fond, jaunit, donne un peu de vapeur d'eau acide et un autre produit très-abondant qui reste liquide quelque temps, et qui finit par se congeler en une matière jaunâtre, dont une partie est cristallisée. Il reste un peu de charbon tenant un atome de carbonate de chaux. L'appareil dans lequel on a fait la distillation a une odeur aromatique qui devient surtout sensible au bout de quelques jours.

37. 24^{gr},90 d'un alcool à 0,816 bouillant ayant dissous 0^{gr},05 de cérine, ont commencé à se troubler une heure après avoir été retirés du feu ; ils ont déposé de petites aiguilles incolores et transparentes. La liqueur filtrée ne se troublait que très-légèrement par l'addition d'eau. Je trouvais que 1000 parties d'alcool bouillant en dissolvoient 2,42 de cérine.

38. La cire traitée par l'alcool absolument de la même manière que la cérine s'est comportée différemment. Elle s'est fondue avant de se dissoudre et 1000 d'alcool bouillant n'ont pu dissoudre que 2 de cire (1). Cette solution a déposé, une demi-heure après avoir été retirée du feu, beaucoup de lames brillantes qui sont restées en suspension dans la liqueur, au lieu de se déposer comme la cérine. Après

(1) D'après cette expérience la cire seroit moins soluble dans l'alcool qu'on ne l'a indiqué. Mais comme je ne me suis point assuré de la pureté de l'alcool que j'ai employé, je ne tire pas cette conclusion. L'expérience prouve seulement que la cérine est plus soluble que la cire.

douze heures la liqueur étoit tout-à-fait opaque, elle ne se troublait presque pas par l'eau. Cette solution rougissoit très-légèrement la teinture de tournesol, ce que ne faisoit pas celle de la cérine.

39. La cérine chauffée dans l'acide nitrique à 32° se fond, se rassemble à sa surface en gouttes huileuses. Si on fait chauffer pendant un temps suffisant, il y a dégagement de gaz nitreux et dissolution de la cérine. L'acide se colore en jaune, si on le mêle à l'eau, il se forme un dépôt qui est vraisemblablement de la cérine altérée. La liqueur d'où la matière s'est déposée, contient de l'acide oxalique.

40. 5 centig. de cérine mis dans une solution un peu concentrée, de cinq grammes de potasse à l'alcool, se sont colorés en jaune, et ont refusé de se dissoudre, même à l'aide de la chaleur. La liqueur filtrée étoit jaune, elle ne s'est presque pas troublée lorsqu'on l'a eu mêlée à l'acide muriatique. La matière insoluble étoit rousse, et avoit absolument la même forme que la cérine, d'après cela n'est-il pas vraisemblable que la propriété qu'a cette substance de se colorer en jaune par la potasse, est due plutôt à des restes de principe colorant qu'à la cérine même.

41. D'après ce que je viens d'exposer on voit que la cérine se rapproche beaucoup de la cire, mais qu'elle en diffère par moins de fusibilité, plus de densité, et enfin par la manière dont elle se comporte avec l'alcool.

Résine molle.

42. Elle étoit d'un jaune orangé; à 20° centig. elle étoit molle comme de la glu, elle adhéroit fortement à la peau,

elle avoit l'odeur qu'exhale la résine verte des feuilles extraite par l'alcool. Quand on la tenoit quelque temps dans la bouche, on lui trouvoit une saveur un peu âcre. Elle rougissoit le papier de tournesol, elle se fondoit à une douce chaleur en une huile orangée; lorsqu'on la distilloit on obtenoit un liquide acide, une huile brune épaisse, des gaz et un peu de charbon. Le produit répandoit l'odeur du liége qu'on perce avec un fer chaud; il tenoit des traces d'ammoniaque qu'on rendoit sensible par la potasse. L'alcool, l'éther dissolvoient facilement la résine molle, et prenoient une belle couleur orangée; la potasse la dissolvoit pour la plus grande partie. J'ai tout lieu de penser que la résine molle contenoit une matière grasse unie à beaucoup de principe colorant jaune et à un peu de matière azotée, si toutefois l'ammoniaque qu'on en obtint ne provenoit pas du principe colorant. Peut-être ne différoit-elle de la matière d'apparence huileuse extraite du liége par l'eau (14 et 16) que par une plus grande quantité de principe gras, et que par peu ou pas de matière azotée (1).

Matière déposée par la concentration du quatrième lavage au quatorzième.

43. Je n'ai pu faire que très-peu d'essais sur cette matière. Dans une analyse, j'en ai obtenu 0^{gr},25; dans une seconde,

(1) Depuis la rédaction de ce Mémoire, j'ai observé que la solution de résine molle abandonnée plusieurs mois à elle-même, avoit déposé une *matière blanche analogue à celle qui suit* (43); de sorte que je ne doute plus que la résine molle ne soit une combinaison de cette matière (*) et de principes colorans. Je pense que beaucoup de corps que nous appelons résineux sont des composés analogues.

(*) Cette matière paroît elle-même formée de cérine et d'une matière grasse plus fusible.

0^{gr},48. Elle étoit infusible dans l'eau bouillante, mais elle s'y ramollissoit un peu plus que la cérine. Cinq centigram. traités par 24^{gr},9 d'alcool bouillant ont laissé un léger résidu, et ont donné une solution qui a déposé des flocons et de la cérine cristallisée. Je regarde cette matière comme une combinaison de cérine et d'une autre substance qui l'empêche de cristalliser, et qui lui donne plus de mollesse; je me fonde sur ce que l'alcool refroidi et filtré contenoit une matière plus fusible que l'étoit la matière avant qu'elle eût été dissoute, et qui avoit beaucoup de ressemblance avec la suivante.

Matière déposée des trois premiers lavages par le refroidissement.

44. Elle ressembloit beaucoup à la cire jaune par son aspect, mais elle en différoit par moins de fusibilité. Elle se liquéfioit parfaitement dans l'eau bouillante et restoit à sa surface. L'ayant traitée par l'alcool, je ne pus en obtenir de cérine cristallisée; cependant j'ai tout lieu de croire qu'elle en contenoit; peut-être différoit-elle de la précédente en ce qu'elle en contenoit moins, et qu'elle contenoit davantage de principe colorant.

§ III.

Examen du Liége traité par l'eau et l'alcool.

45. Il pesoit 14 grammes; après qu'il eût séché au bain-marie, il avoit conservé sa forme première; quand on l'examinait à la loupe ou au microscope comparativement avec du liége naturel, on trouvoit que tous les deux avoient le

même aspect et la même structure; la seule différence que le premier présenta étoit une couleur d'un gris rosé.

46. Trois grammes de ce liége furent distillés dans une petite cornue; on obtint 1°. très-peu d'eau; 2°. un liquide incolore qui paroissoit huileux; 3°. une huile citrine : ces produits étoient très-acides, le dernier paroissoit tout formé dans le liége, ou du moins provenir d'une matière huileuse qui n'avoit éprouvé qu'une légère altération, car pendant l'opération on la voyoit suinter du liége même; 4°. une huile d'un rouge brun; 5°. un peu d'ammoniaque; 6°. une matière qui se cristallisa en partie dans le col de la cornue, et en partie dans le produit liquide : cette dernière ne devint sensible qu'au bout de plusieurs heures; on l'obtint à l'état de pureté en traitant le produit qui la contenoit par l'alcool, elle ne fut pas dissoute au moins en totalité. Cette matière se fendoit par la chaleur; chauffée dans une petite cornue elle donnoit un liquide qui se solidifioit par le refroidissement, et exhaloit une odeur acide et huileuse; jetée sur un charbon, elle se volatilisoit en répandant l'odeur de graisse : elle ne parut pas se dissoudre, au moins en totalité, dans une solution très-forte de potasse; 7°. des gaz; 8°. un charbon qui conservoit la forme du liége, mais dont plusieurs parties étoient soudées : il pesoit 0,^{gr}.755 en sortant de la cornue; chauffé au rouge dans un creuset de platine il se réduisit à 0,^{gr}.745 : ce qui fait environ 25 pour 100. Ce charbon laissa 0,^{gr}.015 d'une cendre grise formée en grande partie d'argent et de cuivre. Il est évident que ces métaux provenoient de la matière de l'appareil.

47. Trois grammes de liége naturel ont donné à la distil-

lation les mêmes produits que le précédent, seulement leur proportion étoit différente.

48. Cinq grammes de liége qui avoit été traité par l'eau et l'alcool furent mis en macération dans une cornue avec 30 grammes d'acide nitrique à 32°; après un mois on fit chauffer, et l'on recohoba plusieurs fois le produit sur le résidu; l'on ajouta 30 grammes d'acide nitrique, et l'on distilla de nouveau; le résidu fut bouilli dans un litre d'eau, et filtré. Ce qui ne fut pas dissous pesoit 0^{gr},55. Cette matière fut dissoute par l'alcool bouillant, à l'exception d'un *résidu blanc* (1) brillant qui pesoit 0^{gr},05. L'alcool contenoit une matière résineuse combinée à de l'acide nitrique du poids de 0^{gr},50. La partie soluble dans l'eau fut évaporée doucement à siccité pour chasser l'excès d'acide; elle fut reprise par l'eau : on obtint de cette dissolution 1^{gr},12 d'acide sulfurique, 0^{gr},38 d'acide oxalique cristallisé, et une eau-mère d'une grande amertume qui dégageoit de l'ammoniaque par la potasse, mais qui ne fournit pas de matière détonante.

49. Je traitai par l'acide nitrique, et de la même manière que le liége précédent, 5 grammes de liége naturel et 5 grammes de liége qui ne donnoit presque plus rien à l'eau. J'obtins les résultats suivans.

(a) Le premier donna 0^{gr},745 de matière insoluble dans l'eau; celle-ci traitée par l'alcool bouillant s'y est dissoute, à l'exception d'une quantité de résidu blanc qui ne pesoit

(1) C'est cette matière que j'ai prise pour du ligneux, dans un Mémoire où j'ai examiné le résultat de l'action de l'acide nitrique sur le liége. *Annales de Chimie*, tome 61.

pas 1 centig. ; la solution alcoolique bouillante s'est troublée par le refroidissement ; la partie soluble dans l'eau a donné 0^{gr},72 d'acide subérique et 0^{gr},80 d'acide oxalique et une eau-mère jaune.

(b) Le second a donné 0^{gr},92 de matière insoluble dans l'eau ; laquelle traitée par l'alcool bouillant a donné un *résidu blanc* de 0^{gr},045, conséquemment il y avoit eu 0,875 de matière résineuse ; je retirai de la solution aqueuse 0^{gr},98 d'acide subérique et 0^{gr},53 d'acide oxalique.

50. Il suit de ces expériences que l'acide subérique est produit par le tissu du liége, et non par les corps étrangers que l'on en a extraits au moyen de l'eau et de l'alcool.

51. Le liége qui avoit été traité dans le digesteur étoit coloré, comme je l'ai dit ; jugeant, d'après cela, qu'il n'avoit pas été complètement purifié, je le soumis de nouveau à l'action de l'alcool, mais à une température plus élevée que celle qui avoit eu lieu dans le premier traitement ; j'en retirai un peu de matière azotée, de résine et de principe colorant, mais je ne pus arriver à le priver entièrement de ces substances. Ce résultat n'a rien de surprenant, si l'on réfléchit à l'insolubilité du tissu du liége, à la quantité de ce tissu relativement à celle des corps qui lui sont unis, et enfin à l'affinité qu'il exerce sur eux. Ce sont ces trois causes qui s'opposent à ce que le liége cède complètement ses substances solubles à l'eau et à l'alcool ; pour que cet effet eut lieu il faudroit qu'à la température où les dissolvans exercent leur action, l'affinité du corps insoluble pour les solubles fut nulle ou infiniment foible relativement à celle du dissolvant ; il est évi-

dent que si les corps qu'on veut séparer les uns des autres ne se trouvent pas dans cette condition, on ne pourra pas plus isoler complètement ceux qui sont solubles, de ceux qui ne le sont pas, qu'on ne peut faire un vide parfait sous un récipient au moyen d'une pompe aspirante.

52. N'ayant pu obtenir le tissu du liége parfaitement pur, j'ai voulu rechercher si quelque tissu végétal me le présenteroit dans cet état; en conséquence j'ai examiné la moelle de sureau qui, suivant M. Link, donne de l'acide subérique lorsqu'on la traite par l'acide nitrique. Cette substance ressemble en effet au liége par sa texture, par son aspect même et par son insolubilité dans l'eau et dans l'alcool; mais comme il m'a été impossible de la convertir en acide subérique (1) en la traitant de la même manière que le liége (48), il faut en conclure que ces deux matières diffèrent l'une de l'autre.

(1) Voici le résultat de deux expériences.

1^e. Cinq grammes de moelle traitée par 60 grammes d'acide nitrique à 32°, ont fini par s'y dissoudre presque complètement. Le résidu étoit blanc, comme gélatineux, il tenoit un peu de matière grasse soluble dans l'alcool bouillant, et une autre matière qui ne s'y dissolvoit pas. La dissolution nitrique a été évaporée à siccité; le résidu repris par l'eau a laissé 3 centigr. d'oxalate de chaux sans acide subérique. Ce qui s'étoit dissous dans l'eau s'en est séparé, par l'évaporation spontanée, sous la forme d'une matière grenue jaune très-amère; celle-ci a été redissoute dans un peu d'eau, puis mêlée à la potasse, elle a déposé des flocons qui ont été redissous par un excès d'alcali; la liqueur sursaturée d'alcali, évaporée spontanément, et le résidu ayant été repris par l'eau, on a obtenu des aiguilles rougeâtres qui étoient détonantes. On ne put y découvrir d'acide oxalique.

2^e. Cinq grammes de moelle macérée pendant huit mois avec 30 grammes d'acide nitrique, ont donné 0,gr.58 de matière blanche insoluble dans l'eau et l'acide nitrique, de la matière jaune amère et beaucoup d'acide oxalique, mais point d'acide subérique.

53. Des expériences que nous avons rapportées plus haut, il suit que le liége est une substance assez compliquée dans sa composition; mais avant d'admettre cette conséquence, on peut demander si les principes qui en ont été extraits, n'ont pas éprouvé quelque altération de la part du calorique.

1°. Le principe aromatique est certainement tout formé dans le liége, car quand on expose ce dernier à la température de l'eau bouillante, il s'en dégage une odeur qui est absolument la même que celle du produit du digesteur.

2°. Il en est de même de l'acide gallique, car un bouchon devient bleu lorsqu'il est en contact avec des sels de fer.

3°. La couleur jaune, la matière astringente et la matière azotée qui sont dissoutes par l'eau, ne sont point de nouvelle formation, puisqu'on peut obtenir une certaine quantité de ces corps en faisant bouillir du liége très-divisé dans de l'eau à la température de 100 centig., et que ces corps ne diffèrent point de plusieurs que l'on rencontre dans des sucres de végétaux ou dans des lavages de matières sèches qui ont été faits à une douce chaleur.

4°. Si la chaleur à laquelle le liége a été exposé avec l'eau n'a pas dénaturé les principes précédens, il est évident que ceux extraits par l'alcool ne peuvent l'avoir été pendant l'action de ce dissolvant, parce qu'il faut une température d'autant moins élevée pour donner la même force élastique à différens liquides, que ces liquides ont une tension plus grande; d'où il suit que si les matières résineuses provenoient d'une altération du liége, cette altération devrait avoir été produite, au moins pour la plus grande partie, pendant le traitement par l'eau où la température étoit la plus élevée;

mais l'observation suivante semble prouver que ces matières ne sont pas de nouvelle formation. Quand on distille de l'alcool dans un appareil dont les pièces sont adaptées l'une à l'autre, au moyen de bouchons de liége, on voit que celui qui tient l'allonge ajustée à la cornue, est souvent comme soudé au col de celle-ci, et quand on l'en a détaché, on aperçoit sur le verre et à la surface du bouchon qui étoit appliqué dessus une couche de vernis blanc veiné de jaune, qui étoit la cause de l'adhésion. Si la distillation est longue, il arrive que ce vernis coule le long du col; dans ce cas on en obtient assez pour qu'on puisse s'assurer de sa nature résineuse; mais la cérine et la résine molle sont-elles toutes formées dans ce vernis? J'avoue que je ne peux l'assurer, puisque je n'en ai pas fait l'analyse; mais cela me paroît infiniment probable, si l'on considère que les corps gras peuvent soutenir assez bien l'action de la chaleur sans se décomposer, que le liége étant la partie la plus extérieure de l'arbre qui le produit doit naturellement se trouver exposé à une température assez considérable puisqu'il reçoit immédiatement l'action de la lumière. La présence des matières résineuses dans le liége explique pourquoi il brûle avec une flamme allongée et en répandant beaucoup de noir de fumée et une odeur aromatique. Pourquoi un corps si poreux peut se conserver si long-temps. Pourquoi il est susceptible de se ramollir par la chaleur et d'adhérer alors fortement à la surface des corps sur lesquels on l'applique, ainsi qu'on le remarque particulièrement quand on introduit un tube de verre dans le trou d'un bouchon qu'on vient de pratiquer au moyen d'un fer chaud.

5°. Le tissu du liège n'a point été altéré puisqu'on en obtient les mêmes produits que du liège naturel, en le traitant par l'acide nitrique, et que d'ailleurs il a conservé sa texture et son aspect primitif. La seule chose qui pourroit faire soupçonner qu'il a pu éprouver quelque altération seroit la couleur qu'il a acquise, car il semble d'abord que plus on enlève de matières étrangères à une substance qui est naturellement incolore, et plus on doit la décolorer; cela a certainement lieu lorsque le dissolvant enlève les matières étrangères à cette substance dans le rapport où elles s'y trouvent combinées, mais ce cas est rare; il se forme presque toujours des combinaisons insolubles qui sont plus brunes que la combinaison primitive, quoiqu'elles contiennent une proportion moindre de principe colorant: c'est ce qu'on remarque dans les bois colorés qu'on lave à l'eau et à l'alcool à une température où on ne peut guères supposer d'altération. Ce qui peut encore contribuer à brunir le liège traité dans le digesteur, c'est la petite quantité de matière métallique qu'il contient... Quoiqu'il en soit des raisons que je viens de donner, je n'assure point qu'il n'y ait pas eu un peu de matière à être décomposée, par exemple de celle qui contient de l'azote, et que celle-ci n'ait pu contribuer à la production de l'ammoniaque qu'on trouve dans le produit de la distillation de l'eau sur le liège (1) (13); mais je pense

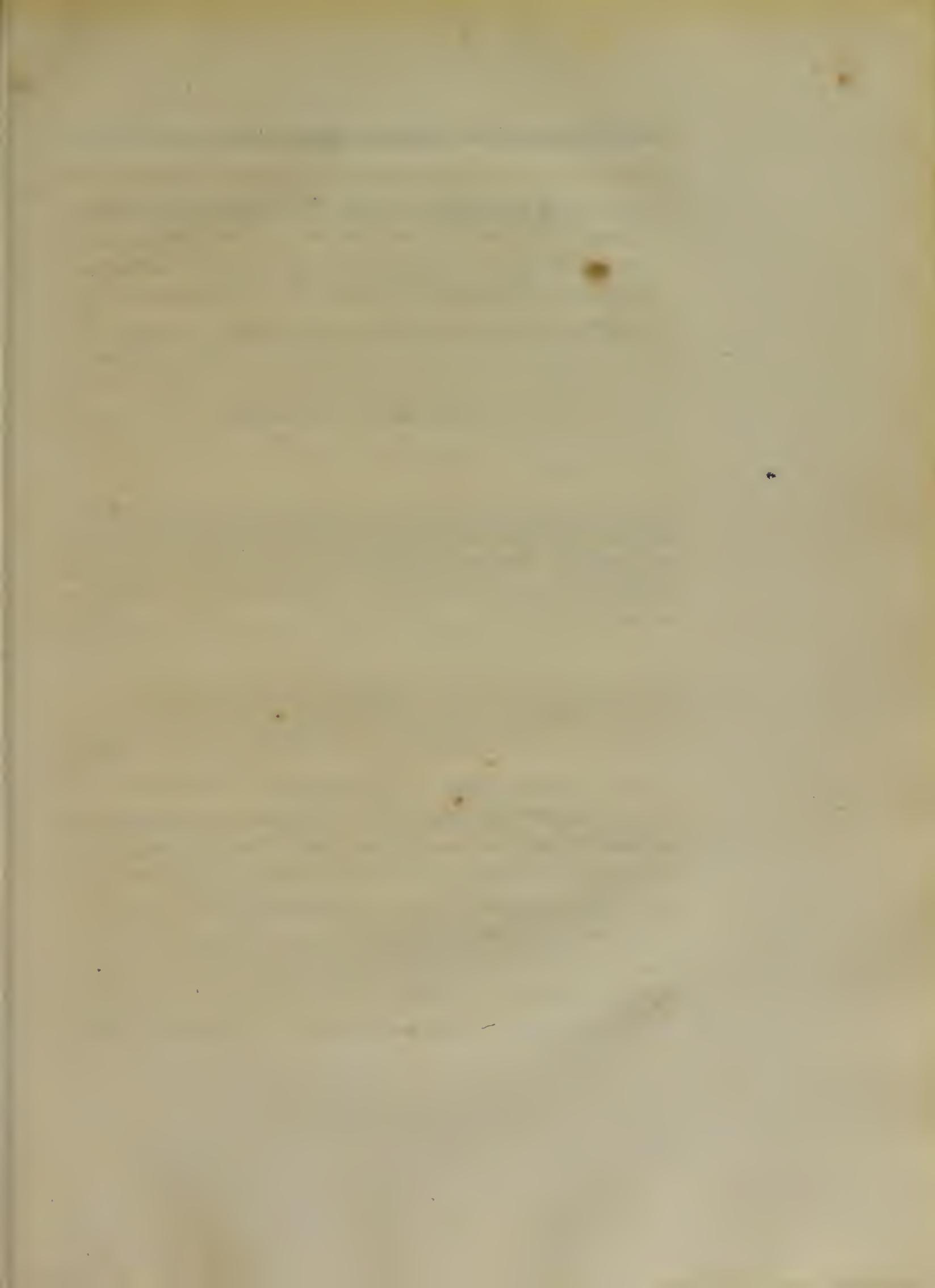
(1) Et ce qui semble le démontrer, c'est que le liège épuisé, traité par l'eau de potasse, a dégagé un peu d'ammoniaque (celle-ci étoit mêlée à une odeur camphrée); mais il ne faut point croire que toute l'ammoniaque du produit ait eu cette origine, parce que la même eau distillée que celle que j'avois employée, chauffée dans le digesteur, m'a donné un produit ammoniacal.

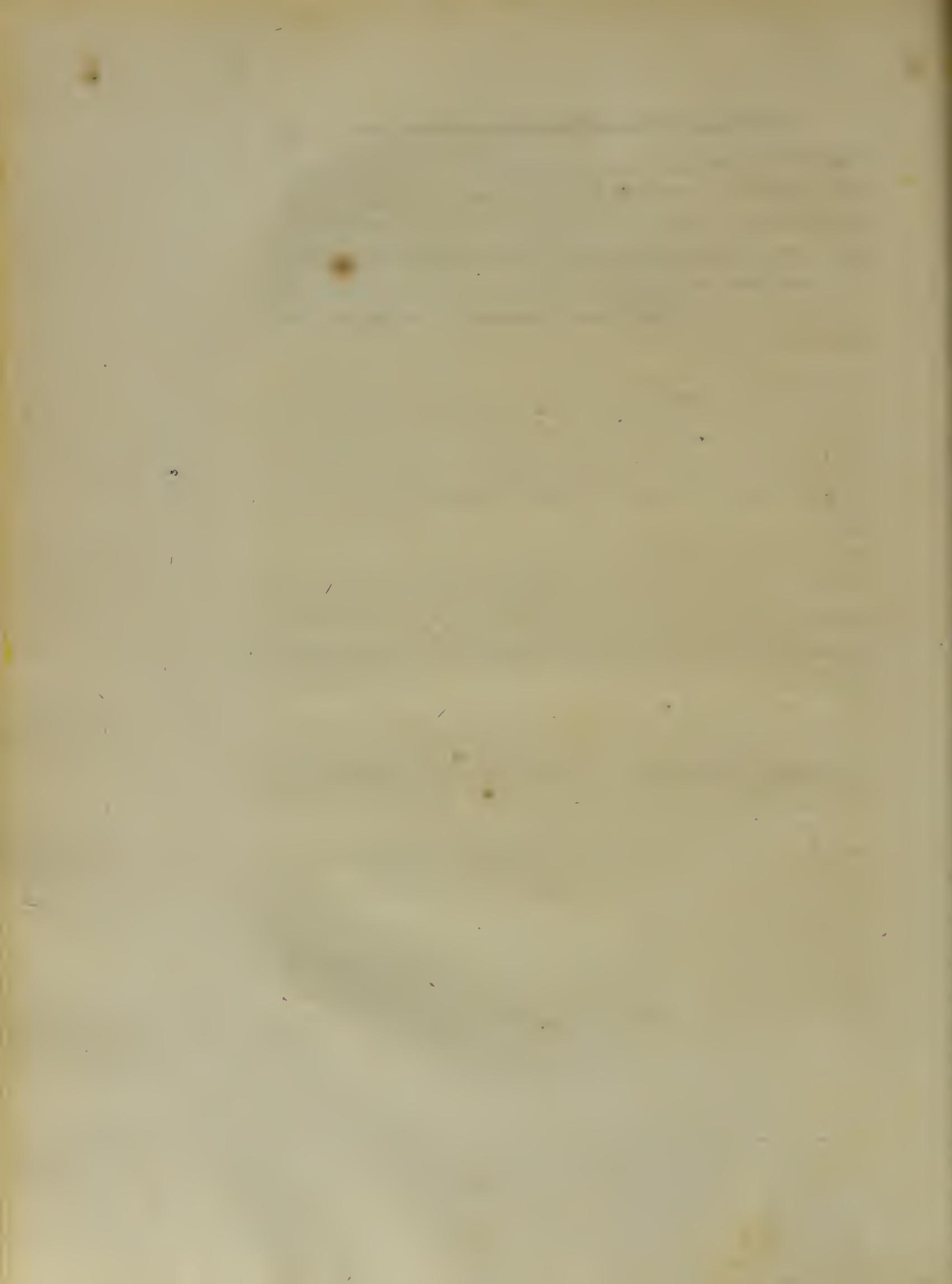
qu'on ne peut pas plus en tirer d'objection contre l'analyse, que de l'ammoniaque qu'on obtient lorsqu'on fait évaporer plusieurs liquides animaux : la meilleure manière au reste de savoir jusqu'où peut s'étendre la décomposition des matières organiques soumises à l'analyse dans le digesteur, seroit d'y exposer isolément la plupart des principes immédiats des végétaux et des animaux ; mais l'extrême longueur de ce travail sera mon excuse auprès des personnes qui penseroient que j'aurois dû l'entreprendre avant de publier les analyses faites au moyen du digesteur distillatoire.

54. On trouvera peut-être que je me suis trop étendu sur l'analyse du liége, que les résultats que je présente ne sont point assez marquans pour mériter tous ces détails, mais je répondrai que proposant une manière d'analyser des matières organiques à une température plus élevée que celle où l'on a coutume d'opérer, et beaucoup de personnes s'imaginant déjà que les principes qu'on obtient de ces matières dans les circonstances ordinaires, sont des corps de nouvelle formation et non des principes immédiats, j'ai dû prévenir une objection qu'on pourroit me faire à plus juste raison, en m'efforçant de faire voir que *l'on retrouve les propriétés du liége dans les corps qu'on en a extraits.*

55. Des expériences exposées plus haut, il suit qu'on doit considérer le liége comme un tissu cellulaire dont les cavités contiennent des matières astringentes, colorantes et résineuses ou huileuses ; comme ces corps sont infiniment plus solubles lorsqu'ils ont été séparés du liége que quand ils y étoient appliqués, il en faut conclure qu'ils y sont fixés par une affinité assez forte ; d'un autre côté comme le tissu ne change

point de forme, il faut en conclure qu'ils n'en faisoient point partie intégrante, qu'ils sont, relativement à ce tissu, dans le même cas que les principes colorans et résineux qu'on trouve dans presque tous les bois, ou dans le même cas que les matières salines et végétales que l'on combine à des étoffes sans que le tissu en paroisse changé.





EXPÉRIENCES CHIMIQUES

SUR LE CARTILAGE

DU *SQUALUS PEREGRINUS*.

PAR M. CHEVREUL.

I. LE cartilage du *squalus* est demi-transparent : il a quelque chose de bleuâtre : il est flexible, on peut le couper au couteau en lames très-minces : quand il est frais, il n'a qu'une odeur très-légère, mais dès qu'il commence à se décomposer il exhale une odeur de poisson extrêmement forte.

§ Ier.

CARTILAGE ET EAU,

2. Une lame de cartilage pesant 1 gramme, a été dissoute par un litre d'eau bouillante divisé en cinq portions.

3. Avant que le cartilage soit dissous par l'eau, il absorbe ce liquide, il se gonfle et finit par disparaître. Il m'est arrivé de croire qu'il falloit moins de 1 litre d'eau pour dissoudre 1 gramme de cartilage, par la raison que cette substance étoit tellement pénétrée d'eau qu'elle réfractoit la lumière comme ce liquide, en sorte qu'il étoit impossible à l'œil de les distinguer l'une de l'autre : mais lorsqu'on versoit du muriate

de mercure au maximum dans l'eau, le cartilage se combinait sur-le-champ au sel mercuriel, l'eau étoit expulsée d'entre les molécules du cartilage, et celui-ci paroissoit sous la forme de gruneaux blancs; ce qui prouvoit encore que le cartilage étoit simplement suspendu dans l'eau, c'est que quand on filtroit la liqueur, il restoit dans le filtre une gelée très-volumineuse et le muriate de mercure versé dans l'eau filtrée n'y faisoit qu'un louche très-léger.

4. Les lavages du cartilage étoient visqueux; ils mousoient par l'agitation; ils rétablissoient la couleur du papier de tournesol rougi par un acide. Les premiers lavages étoient plus visqueux que les derniers; j'attribue cela à ce que ceux-ci contenant moins de sels alcalins que les premiers, avoient dessous une plus petite quantité de cartilage. Ces liquides évaporés n'ont pas donné de gélatine.

5. La solution de cartilage étoit troublée par une goutte d'acide sulfurique, nitrique et muriatique; mais j'ignore si ce trouble étoit dû à ce que les acides neutralisoient un alcali qui tenoit de la matière animale en dissolution, ou bien à ce qu'ils formoient avec celle-ci une combinaison peu soluble. Lorsqu'on ajoutoit un excès d'acide à la liqueur, le trouble disparoissoit.

6. La solution de cartilage étoit précipitée en flocons blancs, par l'acide muriatique oxigéné: elle l'étoit également par plusieurs sels métalliques, mais surtout par le nitrate de mercure au minimum et le sous-acétate de plomb: l'infusion de noix de galle n'y faisoit aucun changement, seulement quand la solution avoit été concentrée, il se formoit un louche léger qui n'étoit suivi d'aucun précipité.

7. Les faits que je viens d'exposer suffisent pour établir une grande différence entre le cartilage et les matières gélatineuses et albumineuses. La gélatine est très-soluble dans l'eau, sa solution est abondamment précipitée par la noix de galle, elle se prend en gelée par l'évaporation : le cartilage ne présente aucune de ces propriétés. L'albumine coagulée que l'on fait bouillir dans l'eau, ne se pénètre pas de liquide, elle reste opaque, ou si elle acquiert de la demi-transparence, cela n'est dû qu'à l'extrême division dans laquelle l'ébullition l'a réduite : l'eau qui a bouilli sur l'albumine donne des flocons blancs dès qu'on la mêle avec une infusion de noix de galle. Le cartilage se conduit d'une manière toute différente, il n'est donc pas plus difficile de le distinguer de l'albumine que de la gélatine. Ce qui distingue surtout le cartilage de ces deux substances, c'est la faculté qu'il a de se pénétrer d'eau sans que ses molécules se séparent, c'est d'avoir sur ce liquide une action qui a quelque analogie avec celle de l'alumine, avec cette différence cependant que cette terre n'est pas dissoute par l'eau.

§ II.

CARTILAGE ET ALCOOL.

8. Un essai que j'avois fait sur le sperme du *squalus*, m'ayant appris que l'odeur extrêmement forte de cette substance étoit due à une huile (1), je soupçonnai que cette

(1) J'ai obtenu cette huile en mettant le sperme à digérer dans de l'eau chaude à 35°. Au bout de plusieurs heures l'huile s'est séparée, elle a gagné la surface de l'eau où on l'a recueillie avec une pipette. Cette huile étoit incolore, elle avoit

huile pouvoit bien être le principe de l'odeur du cartilage. Pour savoir si ma conjecture étoit fondée, jé traitai le cartilage par l'alcool.

9. Je fis bouillir de l'alcool sur du cartilage jusqu'à ce qu'il n'exerçât plus d'action. Le cartilage au lieu de se gonfler, de devenir transparent, comme cela étoit arrivé lorsqu'on l'avoit fait bouillir dans l'eau, diminua de volume, perdit de sa transparence en abandonnant l'eau qu'il contenoit.

Examen des lavages alcooliques.

10. Les premiers lavages avoient une couleur bleue semblable à celle d'une solution ammoniacale de cuivre très-étendue d'eau. Les autres lavages n'étoient point colorés. Les premiers se troublèrent par refroidissement, ils ne perdirent pas leur couleur; la matière qu'ils déposèrent étoit principalement formée de *la matière animale*, qui constitue le cartilage, et vraisemblablement de *matière huileuse*.

11. Les lavages refroidis et filtrés, furent évaporés. La chaleur en dégaged une odeur de poisson mêlée d'ammoniacque; quand on les jugea suffisamment rapprochés, on y versa de l'alcool, celui-ci dissolvit du *muriate de soude*, de l'acé-

l'odeur de poisson (*), mais dans un degré moins marqué que le cartilage qui se décompose. Elle m'a paru peu volatile, car j'en ai exposé pendant plusieurs jours à l'air libre et elle n'a pas diminué sensiblement de volume. Quand on fait bouillir le sperme, l'huile se combine avec la matière animale, et alors il n'est plus possible de l'en séparer par la chaleur.

(*) J'ignore si cette odeur étoit inhérente à la nature de l'huile, ou bien si elle étoit due à un principe particulier; quoi qu'il en soit, je me servirai souvent dans le cours de ce Mémoire de l'expression *principe odorant* pour désigner cette matière huileuse.

tate d'ammoniaque (1), un acide que je présume être du vinaigre, plus du *principe odorant* et un peu de *matière animale*. Les acides faisoient dans cette liqueur un précipité soluble dans la potasse.

12. Le résidu des lavages, qui n'avoit point été dissous par l'alcool, traité par l'eau, donna des cristaux de *sulfate* et de *muriate de soude*. Il contenoit de plus *de la matière animale* et du *principe odorant*.

13. Je ne pus séparer le principe odorant des matières qui l'accompagnent, probablement à cause de sa grande affinité pour la matière animale et de sa petite quantité. Mais si l'on considère que ce principe est soluble dans l'alcool, qu'il a la même odeur que l'huile du sperme de *squalus*, on sera conduit à le regarder comme étant de la même nature que cette huile.

14. Le résidu de l'évaporation des lavages alcooliques (11) n'avoit qu'une odeur très-légère, mais le mêloit-on avec de l'hydrate de chaux, aussitôt il se dégageoit de l'ammoniaque qui emportoit avec elle de l'huile odorante et répandoit une forte odeur de poisson. Ce résultat explique ce qui se passe au commencement de la décomposition spontanée du cartilage et des parties du *squalus* qui contiennent de l'huile; ces parties, dans leur état naturel, n'ont pas d'odeur désagréable, parce que le principe odorant est peu volatil et que l'affinité qui existe entre ce principe et les matières animales qui lui sont unies diminue encore sa volatilité. Mais lorsque ces matières viennent à se décomposer, l'ammoniaque qui est produite,

(1) Et peut-être du *muriate*.

s'unit à l'huile, elle forme une combinaison volatile qui répand une odeur très-forte. On conçoit d'après cela comment les acides peuvent affoiblir l'odeur de poisson, en neutralisant l'ammoniaque qui tient l'huile à l'état gazeux.

Examen du cartilage lavé à l'alcool.

15. Cent grammes de cartilage épuisés par l'alcool bouillant se sont réduits à 9,3, après avoir été desséchés à une température de 40 à 50°.

16. Le cartilage traité par l'alcool étoit légèrement coloré en jaune; en perdant l'eau qu'il contient naturellement, il avoit perdu de sa transparence et de sa flexibilité; chauffé dans l'eau, il absorboit ce liquide, se gonfloit et recouvroit en partie ses premières propriétés; il n'avoit pas d'odeur sensible, cependant il contenoit encore du principe odorant; on s'en aperçut en l'exposant dans un vase fermé à une chaleur de 30 à 40°, au bout de plusieurs jours il répandit une odeur de poisson assez forte. Au reste, les matières animales qui contiennent des principes odorans de nature huileuse, les retiennent avec une grande force, car j'ai observé que du musc qui avoit été soumis à l'action de l'eau et de l'alcool bouillans et qui avoit perdu dans ces traitemens toute son odeur, étoit redevenu odorant après plusieurs années.

§ III.

CARTILAGE ET ACIDE MURIATIQUE.

17. Le cartilage a été parfaitement dissous par l'eau aiguillée d'acide muriatique. Cette dissolution a été coagulée par la noix de galle. J'ai trouvé la matière animale dans le précipité.

CARTILAGE ET ACIDE NITRIQUE.

18. Le cartilage mis à macérer dans l'acide nitrique a fini par s'y dissoudre. Après plusieurs jours de macération j'ai distillé la dissolution, il s'est dégagé du gaz nitreux, du gaz azote, de l'acide prussique, et une matière odorante particulière que je n'examinerai pas dans ce Mémoire. La liqueur concentrée a donné des cristaux d'acide oxalique.

19. La liqueur séparée de l'acide oxalique, a été évaporée à siccité; le résidu qu'elle a laissé a été macéré dans l'alcool. Celui-ci a dissous 1^o. de l'acide oxalique; 2^o. du nitrate de soude (1); 3^o. une matière jaune amère qui étoit différente de l'amer de Welther, car elle n'a pas donné de cristaux détonans quand on l'a mêlée à la potasse; 4^o. de l'huile odorante qui paroissoit être absolument la même que celle qui existe dans le cartilage.

20. C'est surtout dans le second lavage alcoolique du résidu (19), que j'ai reconnu l'existence de l'huile odorante du cartilage, parce que ce lavage contenoit proportionnellement moins de matière jaune amère que le premier. Le second lavage avoit une saveur de poisson extrêmement sensible, surtout après sa concentration. Il avoit une couleur jaune tirant au verdâtre; cette nuance de verdâtre étoit produite par le mélange du jaune de la matière amère avec une couleur bleue. Si l'on se rappelle que les lavages alcooliques du cartilage (10) qui tenoient de l'huile odorante étoient

(1) Tout le muriate de soude qui existe dans le cartilage avoit été décomposé par l'acide nitrique, car je ne trouvai que des traces d'acide muriatique dans l'alcool.

bleus, il sera peut-être permis de conjecturer que cette couleur appartient à la dissolution du principe odorant dans l'alcool (1), que par conséquent ce principe résistant à l'action de l'acide nitrique, se retrouve dans le résidu (19) et qu'en se dissolvant dans l'alcool il forme une solution bleue qui paroît verte à cause du jaune de la matière amère.

21. Le résidu qui n'avoit pas été dissous par l'alcool (19) étoit composé presque en totalité de sulfate de soude. Il contenoit un atôme de matière insoluble qui étoit vraisemblablement de l'oxalate de chaux mêlé peut-être de phosphate terreux.

§ V.

DISTILLATION DU CARTILAGE.

22. Cent grammes de cartilage distillés dans une cornue de verre ont donné, 1^o. un liquide incolore; 2^o. un liquide citrin; 3^o. un peu d'huile jaune; 4^o. un peu d'huile brune épaisse; 5^o. du carbonate d'ammoniaque cristallisé, mais en petite quantité; 6^o. du gaz acide carbonique; 7^o. du gaz huileux fétide inflammable; 8^o. un charbon pesant 3 grammes 52.

Ce liquide citrin contenoit du prussiate, de l'hydrosulfure et une petite quantité de muriate d'ammoniaque.

Incinération du charbon.

23. J'ai chauffé dans un creuset de platine couvert 5 gram. de charbon de cartilage. Lorsque le creuset a été rouge, j'ai

(1) Il est probable que cette couleur n'est pas due seulement à l'huile, mais encore à une substance qui lui est mêlée ou combinée; car M. Vauquelin a observé que les lavages alcooliques du cerveau étoient bleus comme ceux du cartilage, qu'ils contenoient comme ceux-ci un peu de matière animale et une substance grasse, et que cette dernière à l'état de pureté ne coloroit point l'alcool en bleu.

enlevé son couvercle, il s'est produit aussitôt une flamme jaune qui léchoit la surface du charbon, et une fumée blanche qui rougissoit le papier de tournesol; j'ai tiré alors du creuset une certaine quantité de charbon en ignition, et j'ai trouvé qu'il exhaloit une odeur d'ail extrêmement sensible mêlée d'une odeur sulfureuse et prussique. D'après ce résultat j'ai soupçonné que cette flamme pouvoit être produite par du phosphore qui étoit dégagé du charbon. Le charbon a continué de brûler avec une flamme phosphorique jusqu'à ce qu'il ait été incinéré. A la fin de l'incinération, la matière s'est fondue en bouillonnant, elle a dégagé une odeur d'hydrogène sulfuré. J'ai retiré le creuset, j'ai lessivé la matière avec de l'eau, et j'ai chauffé de nouveau le résidu insoluble afin d'incinérer le charbon qu'il retenoit. J'ai épuisé avec de l'eau le résidu complètement incinéré, et j'ai réuni ce lavage au premier.

24. Les lavages évaporés à siccité ont donné 2 gr. 27 de matière fondue; celle-ci étoit formée de sulfure, de sulfite de sulfate, de muriate, de carbonate de soude et d'une trace de matière terreuse. Je m'assurai par deux expériences qu'elle ne contenoit pas de phosphate alcalin; 1^o. je ne pus en obtenir par la cristallisation; 2^o. traitée par l'acide sulfurique, elle ne donna absolument que du sulfate de soude; ce dernier pesoit 2 gr. 6, ce qui représente 1 gr. 22 de soude pure.

25. Le résidu de la cendre insoluble dans l'eau, pesoit 0,17; il fut dissous par l'acide nitrique, à l'exception de 0,07 de platine provenant du creuset dans lequel on avoit incinéré le charbon. La dissolution nitrique mêlée à l'ammoniaque a donné un précipité floconneux, qui a pris en partie au bout

de plusieurs heures la forme de petits cristaux, comme cela arrive au phosphate de magnésie précipité par l'alcali volatil. Outre le *phosphate ammoniaco-magnésien*, ce précipité contenoit beaucoup de *phosphate de chaux* et un peu de *fer* sans doute à l'état de phosphate; il pesoit 0,04 après avoir été calciné.

26. La dissolution nitrique qui avoit été précipitée par l'ammoniaque contenoit de l'*acide sulfurique et de la chaux*; il y avoit environ 0,05 de ces substances.

27. Il suit de là que les 5 grammes de cartilage ont donné 2 gr. 37 d'une cendre composée de

| | | | |
|----------------------------|----|-------|----|
| Carbonate..... | } | 2 gr. | 27 |
| Sulfate..... | | | |
| Sulfite..... | | | |
| Sulfure..... | | | |
| Muriate..... | | | |
| Phosphate de chaux..... | } | 0, | 04 |
| Phosphate de magnésic..... | | | |
| Phosphate de fer..... | | | |
| Sulfate de chaux..... | 0, | 05 | |
| | | <hr/> | |
| | | 2 gr. | 36 |

Cette cendre contenoit de plus un atôme de potasse.

28. D'après ce que MM. Fourcroy et Vauquelin nous ont appris de l'existence du phosphore à l'état de combustible dans la laite de carpe, et d'après la décomposition des phosphates par le charbon remarquée par M. Théodore de Saussure, la production de la flamme phosphorique du charbon de cartilage pouvoit recevoir deux explications, ou le phosphore combiné avec le carbone brûloit en même temps que ce dernier, ou bien un phosphate contenu dans le charbon

étoit décomposé par la chaleur et le carbone, et le phosphore dégagé se combinait alors à l'oxygène de l'air. Cette considération me conduisit à faire les expériences que je vais rapporter.

Analyse du charbon de cartilage.

29. J'ai épuisé par l'eau 20 grammes de charbon de cartilage (parfaitement semblable à celui qui avoit été incinéré dans l'opération précédente). J'ai fait concentrer la lessive, et par trois cristallisations successives, j'ai obtenu 3 gr. 38 de sulfate de soude calciné.

30. L'eau-mère du sulfate de soude a été évaporée à siccité, et le résidu qu'elle a laissé pesoit 4 gr. 78, après avoir été chauffé au rouge. En le faisant macérer plusieurs fois de suite dans l'alcool à 26°, je l'ai privé de tout le muriate de soude que je savois y exister. Le résidu insoluble pesoit 0,67, d'où il suit que l'alcool avoit dissous 4,11.

31. Tous les lavages alcooliques réunis ont été évaporés à siccité, puis repris par l'eau. Sachant que cette dissolution ne contenoit que de la soude et des acides muriatique, carbonique et sulfurique, je l'ai précipitée par le muriate de barite, et le précipité de carbonate et de sulfate que j'ai eu, m'a fait connoître que l'alcool avoit dissous

| | |
|--------|-------------------------|
| 0,2053 | de sous-carb. de soude. |
| 0,0625 | de sulfate. |
| 0,2678 | |

En retranchant 0,2678 des 4,11 qui avoient été dissous par l'alcool, on a pour le muriate de soude 3,8422.

32. Le résidu qui n'avoit pas été dissous par l'alcool et

qui pesoit 0,67, ne contenoit ni muriate ni phosphate, ainsi qu'on le reconnut par la dissolution d'argent. Ce résidu traité par l'eau a laissé 0,05 de matière insoluble qui m'a paru formée de silice, de carbonate de chaux, d'une petite quantité d'alumine, et d'oxide de fer. La dissolution contenoit 0,52 de sulfate de soude et 0,08 de carbonate, ainsi que je le reconnus par le muriate de barite.

33. De ces expériences, il résulte que le lavage de 20 grammes de charbon de cartilage a donné,

| | |
|------------------------------|--------|
| Sulfate de soude..... | 3,9625 |
| Muriate de soude..... | 3,8422 |
| Sous-carbonate de soude..... | 0,2853 |
| Matières terreuses, etc..... | 0,0500 |
| | 8,1400 |

Examen du charbon lavé à l'eau bouillante.

34. Le charbon épuisé par l'eau pesoit, après avoir été rougi dans un creuset, 11,65. Cette quantité ajoutée au 8,14 qui avoient été dissous par l'eau donna 19,79, d'où il suit qu'il y a eu une perte de 0,21, ce qui fait environ 1 centième.

Détermination de la quantité de cendre contenue dans ce charbon.

35. Avant de traiter le charbon par l'acide muriatique, je voulus savoir si l'eau lui avoit enlevé la propriété phosphorique; en conséquence je pris le quart du charbon épuisé par l'eau, c'est-à-dire, 2,91 qui représentent 5 gr. de charbon non lavé. Ce charbon, chauffé dans un creuset de platine, exhala avant que d'être rouge une odeur sulfureuse. Quand il commença à rougir, il produisit une flamme jaune et une odeur de phosphore. La flamme se montra jusqu'à la fin de

l'opération. Il resta une cendre qui se fondit avec effervescence et qui pesoit 0,47.

36. Je fis macérer ces 0,47 de cendre dans l'eau. J'obtins par ce moyen 0,32 sulfate de soude et 0,07 de carbonate. Je m'assurai qu'il n'y avoit pas de phosphate dissous.

37. Le résidu insoluble dans l'eau (36) fut traité par l'acide muriatique; il y eut effervescence et dégagement d'hydrogène sulfuré. La dissolution donna avec l'ammoniaque un précipité bleu comme le phosphate de fer. Ce précipité calciné pesoit 0,04 (1). Je le trouvai formé d'acide phosphorique, de chaux, d'un peu d'oxide de fer; il contenoit très-probablement de la magnésie.

38. La liqueur (37) précipitée par l'ammoniaque tenoit de la chaux et de traces d'acide sulfurique. Il est probable que la chaux étoit à l'état de sulfate et que ce sel avoit été réduit en sulfure par le charbon.

39. Il suit de là que le charbon lavé à l'eau bouillante contenoit, sur 2 gr. 91

| | |
|----------------------------|--------|
| Sulfate soude..... | 0,32 |
| Carbonate de soude..... | 0,07 |
| Phosphate de chaux..... | } 0,04 |
| Phosphate de fer..... | |
| Phosphate de magnésie..... | |
| | 0,43 |

Les 0,04 qui manquent pour compléter les 0,47 de cendre soumis à l'analyse, étoient dus probablement à du sulfate de chaux.

(1) Ce précipité garda sa couleur bleue, après avoir été calciné. Il est possible que la présence du phosphate de chaux ait empêché la suroxydation du phosphate de fer.

En quadruplant les poids des produits de cette analyse, on a pour la quantité de cendre contenue dans 11,65 de charbon lavé à l'eau :

| | |
|-------------------------|-------|
| Sulfate de soude..... | 1,28 |
| Carbonate de soude..... | 0,28 |
| Phosphatès..... | 0,16 |
| | <hr/> |
| | 1,72 |

Traitement par l'acide muriatique de charbon épuisé par l'eau.

40. Je fis bouillir 5,82 de charbon lavé avec de l'acide muriatique concentré; il y eut dégagement d'hydrogène sulfuré, et l'acide se colora en jaune. Je fis bouillir de nouvelles quantités d'acide, jusqu'à ce que celui-ci parut ne plus rien dissoudre; je lavai ensuite le charbon pour le dépouiller d'acide muriatique. J'éprouvai une peine infinie pour arriver à ce terme, il fallut le faire bouillir pendant plus d'un mois et demi pour obtenir un lavage qui ne précipitât point la dissolution d'argent. Il n'est pas douteux d'après cela qu'il n'y ait une véritable affinité entre l'acide muriatique et le charbon.

41. Je fis évaporer les lessives muriatiques, et je traitai le résidu qu'elles laissèrent par l'alcool à 32°; celui dissolvit beaucoup de *muriate de soude* et des atômes de *muriate de fer, d'alumine et de magnésie*.

42. La matière insoluble dans l'alcool traitée par l'eau donna à ce liquide du *sulfate de chaux*, du *sulfate de soude* et un atôme de *sulfate de magnésie*; le sulfate de soude n'étoit qu'en petite quantité, parce que dans le traite-

ment du charbon par l'acide muriatique, il paroît que l'acide sulfurique qui étoit en combinaison avec la soude, s'étoit en grande partie porté sur la chaux tandis que la soude s'étoit combinée à l'acide muriatique.

43. Le résidu insoluble dans l'eau (42) étoit formé de *phosphate de chaux* pour la plus grande partie et d'atômes de *magnésie*, d'*oxide de fer* et de *silice*, provenant probablement des vaisseaux de verre. La quantité de phosphate étoit à très-peu près la même que celle obtenue de l'incinération du charbon (39).

44. En rassemblant les résultats de l'analyse du charbon de cartilage, nous avons les proportions suivantes pour les partie fixes contenues dans 20 grammes de charbon.

| | | | |
|------------------------------------------------------|--------|---|--------|
| <i>Sulfate de soude</i> obtenu par l'eau..... | 3,9625 | } | 5,2425 |
| Idem, obtenu par l'incinération..... | 1,2890 | | |
| <i>Muriate de-soude</i> obtenu par l'eau..... | 3,8422 | | |
| <i>Sous-carbonate de soude</i> obtenu par l'eau..... | 0,2853 | } | 0,5653 |
| Idem, obtenu par l'incinération..... | 0,2800 | | |
| Phosphate de chaux..... | | } | 0,1600 |
| Phosphate de magnésie | | | |
| Phosphate de fer | | | |
| } en petite quantité. | | | |
| <i>Sulfate de chaux</i> | 0,1200 | | |
| Des atômes de silice, d'alumine et de potasse. | | | |
| | | | 9,9300 |

Examen du charbon lavé à l'acide muriatique.

45. Je pris le quart du charbon qui avoit été épuisé par l'acide muriatique, je le fis chauffer dans un creuset de platine; lorsque la température fut élevée au rouge cerise, je découvris le creuset et je n'aperçus aucune flamme phosphorique, le charbon brûla paisiblement jusqu'à la fin, en ré-

pendant une odeur d'acide prussique lorsqu'on le retiroit du creuset. Il ne resta qu'une trace de cendre. L'acide muriatique avoit donc dépouillé le charbon de la presque totalité de ses sels.

46. Les trois autres quarts de ce charbon furent projetés par petites portions dans du nitrate de soude tenu en fusion à une douce chaleur dans un creuset de platine. Il se fit une détonation, la matière fut en grande partie dissoute par l'eau, cette dissolution saturée d'acide nitrique ne donna absolument que du nitrate de soude. Il suit de là que le charbon ne contenoit pas de phosphore.

47. Il résulte des expériences que nous venons de rapporter dans ce paragraphe :

1^o. Que l'eau n'enlève pas au charbon de cartilage la propriété de brûler avec une flamme phosphorique :

2^o. Que l'acide muriatique lui fait perdre cette propriété :

3^o. Qu'on ne peut attribuer la cause de l'inflammation au phosphore à l'état de combustible, car si cela étoit l'acide muriatique ne dépouillerait pas le charbon de ses propriétés phosphoriques ;

4^o. Qu'on ne peut attribuer cette cause à la décomposition des phosphates, parce que les phosphates du charbon sont d'une décomposition très-difficile, qu'ils y sont en petite quantité, et que l'on en retire à peu près autant par l'incinération du charbon que par les lessives muriatiques.

RECHERCHE DE LA CAUSE DES PROPRIÉTÉS PHOSPHORIQUES DU
CHARBON DE CARTILAGE.

48. Les recherches que j'avois faites ayant épuisé tout le charbon de cartilage que je possédois, et la cause d'un phénomène qui m'avoit vivement frappé restant encore à connoître, je tentai de découvrir cette cause par des expériences synthétiques. La matière qui donnoit au charbon les propriétés de brûler avec une flamme jaune phosphorique, de répandre une odeur d'ail, de dégager une fumée blanche acide, avoit été dissoute par l'acide muriatique, et comme j'avois trouvé dans cet acide du sulfate de soude et du phosphate terreux, il étoit naturel de faire des mélanges de ces substances avec un charbon qui ne contient pas ou que très-peu de matière étrangère.

49. Je fis un mélange de quatre parties de charbon de sucre et de trois de sulfate de soude cristallisé; je l'exposai à l'action de la chaleur dans un creuset de platine. Lorsque le charbon fut rouge, je découvris le creuset; bientôt après il se produisit une flamme phosphorique accompagnée d'une odeur d'ail très-marquée, et d'une fumée blanche acide. Dès lors je fus certain que les phénomènes observés dans l'incinération du charbon de cartilage, étoient produits par le sulfate de soude. J'obtins les mêmes résultats en me servant de charbon ordinaire et de noir de fumée, et en opérant dans des creusets de terre.

50. J'ai cru devoir présenter la série de mes opérations avec quelque détail, parce qu'il me paroît toujours utile de faire remarquer la facilité avec laquelle on peut être conduit

à des résultats inexacts en préjugant la nature des corps d'après quelques-unes de leurs propriétés. Ainsi en me bornant à l'observation de la flamme phosphorique, de la fumée blanche acide, de l'odeur d'ail qui se dégagent dans l'incinération du charbon de cartilage, j'avois conclu faussement que ces phénomènes étoient dus au phosphore; et ce qui paroissoit encore appuyer cette conclusion, c'étoit la découverte faite par MM. Fourcroy et Vauquelin, du phosphore à l'état de combustible dans une matière appartenant également aux poissons.

Sur la nature du cartilage.

51. Le cartilage est essentiellement formé d'une matière animale et d'une matière huileuse. La première diffère absolument de la gélatine et de l'albumine; elle a beaucoup d'analogie avec *le mucus animal*, substance qui n'a été bien connue que depuis le travail de MM. Fourcroy et Vauquelin: comme le mucus, la matière animale du cartilage est extrêmement peu soluble dans l'eau (1); elle se dissout bien dans les acides; elle ne se prend point en gelée quand on fait évaporer sa solution; elle ne se durcit pas par la chaleur; je n'assurerai cependant pas que ces substances soient identiques, parce que je n'ai pas obtenu à l'état de pureté la matière du cartilage, et que d'un autre côté la chimie animale est encore trop peu avancée pour prononcer définitivement sur de semblables questions.

(1) Car il a fallu 1 litre pour dissoudre 1 gramme de cartilage, qui contenoit déjà beaucoup d'eau et beaucoup de sels. Il est probable que les sels favorisent sa solution.

Sur la Liqueur contenue dans les cavités intervertébrales du SQUALUS PEREGRINUS.

PAR M. CHEVREUL.

1. CETTE liqueur étoit opaline. Elle tenoit en suspension une matière blanche satinée qui ressembloit à des écailles d'ablettes suspendues dans l'ammoniaque.

Elle étoit épaisse, elle mousoit beaucoup par l'agitation.

Elle avoit une odeur d'huile et une saveur salée.

Elle filtrait avec beaucoup de difficulté. La liqueur filtrée étoit claire; elle étoit alcaline; elle précipitoit abondamment le nitrate d'argent en muriate; elle ne contenoit que des atômes d'acide sulfurique.

Elle précipitoit quand on y versoit une goutte d'acide sulfurique, d'acide nitrique, d'acide muriatique. Un léger excès d'acide redissolvoit le précipité.

L'acide muriatique oxigéné y faisoit un dépôt blanc dû à la matière animale.

La noix de galle ne la troublait pas sensiblement.

2. Exposée à la chaleur, elle ne fut pas coagulée, mais par l'évaporation elle se couvrit de pellicules et donna ensuite beaucoup de muriate de soude cristallisé, mêlé, à ce qu'il m'a paru, avec un peu de carbonate. La liqueur concentrée ne se prit point en gelée. Je fus tout étonné de n'obtenir

qu'une très-petite quantité de matière animale pour résidu ; j'avois cru celle-ci beaucoup plus abondante d'après la viscosité de la liqueur qui la contenoit.

3. Il résulte de ces essais que la liqueur des cavités intervertébrales n'est pas formée de gélatine, et qu'elle ne contient pas de quantité notable d'albumine ; car si cette substance eut été la cause de la viscosité de la liqueur, il n'est pas douteux que celle-ci n'eût été abondamment coagulée par la chaleur. Je pense que cette liqueur est formée de la matière animale du cartilage, que conséquemment on doit la ranger dans la classe des fluides animaux qui offrent le mucus à l'état liquide.

4. Mon travail étoit terminé lorsque j'ai eu connoissance de celui de M. Brande sur la même matière. Mes résultats confirment ceux de ce chimiste : seulement j'observerai que la liqueur sur laquelle il a opéré, avoit déjà subi un commencement de décomposition, car en décrivant les propriétés de cette liqueur, M. Brande lui attribue celle d'exhaler une odeur de poisson très-forte : je puis assurer, et M. de Blainville l'a observé comme moi, que la liqueur examinée à la sortie des cavités qui la contiennent n'a absolument que l'odeur d'huître, qu'elle ne répand l'odeur de poisson que quand il se produit de l'ammoniaque, qu'alors celle-ci s'unit à de l'huile et forme avec elle une combinaison volatile et odorante. De là il suit que la liqueur des cavités intervertébrales contient, outre le mucus, une huile semblable à celle qu'on rencontre dans le sperme et dans le cartilage du *squalus peregrinus*.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur plusieurs Corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les Alcalis.

PAR M. CHEVREUL.

PREMIER MÉMOIRE.

(Lu à la première classe de l'Institut le 5 juillet 1813.)

Sur une Substance nouvelle obtenue du Savon de graisse et de potasse.

1. **L**ES combinaisons de corps gras et d'alcali présentant plusieurs produits qui sont d'une grande utilité dans les arts et l'économie domestique, ont souvent été examinés sous le rapport de leurs propriétés usuelles; mais sous celui de la théorie, elles n'ont donné lieu à aucune recherche spéciale; de sorte que nous en sommes réduits à des hypothèses pour expliquer une des opérations les plus fréquentes de nos ateliers. Les chimistes de l'Ecole de Stalh qui croyoient que l'acide obtenu des huiles distillées étoit un de leurs principes constitutifs, le regardèrent assez généralement comme la cause de la saponification (1). Mais on dût bientôt renoncer à cette idée, lorsque Lavoisier eut démontré que la plupart

(1) Juncker, *Elémens de Chimie*, traduits par Demachy, t. 4, p. 311.

des corps provenant des matières organiques distillées étoient le résultat d'une décomposition opérée par le calorique. Déjà, avant Lavoisier, M. Berthollet avoit envisagé la saponification d'une manière plus simple et plus vraie, en la faisant dépendre de l'affinité de l'huile elle-même pour les alcalis; en sorte qu'il falloit considérer les savons comme des composés dans lesquels des bases salifiables étoient neutralisées par des matières grasses dont l'action étoit analogue à celle des acides : ce fut sous ce rapport qu'il compara les huiles à ces derniers corps, et nous verrons dans la suite combien cette comparaison est juste. Cette manière de voir fut adoptée; mais ensuite on alla plus loin, on prétendit que l'huile ne se saponifioit qu'en absorbant de l'oxygène; on ne s'appuya d'ailleurs sur aucun fait positif, les indications les plus légères parurent suffisantes.

2. Cependant, au point où en est la chimie, on ne peut plus se contenter de pareilles assertions : pour établir une théorie il faut connoître les corps qui sont en contact, analyser les composés qu'ils ont formés, et voir si les principes qu'on en a séparés sont les mêmes que ceux qui ont été mis en réaction; s'ils en diffèrent on doit s'efforcer, si ce n'est d'en expliquer la formation, de rechercher au moins l'influence des agens qui peuvent l'avoir déterminée. Les recherches que je soumets au jugement de la Classe, sont sans doute loin de remplir toutes ces conditions; mais telles qu'elles sont, je les crois susceptibles de quelque intérêt. A cause de leur étendue, je les diviserai en plusieurs Mémoires. Celui que je présente aujourd'hui a pour objet de décrire une substance nouvelle que je retirerai, il y a plus de quatre

ans, d'un savon de potasse, mais dont je n'ai examiné les propriétés que dans ces deux dernières années. En commençant l'exposé de mon travail par la description de cette substance, je trouve un double avantage, celui de fixer l'attention sur un des produits les plus ordinaires de la saponification des graisses animales, et celui de faciliter l'étude des corps gras en en faisant connoître une espèce qui jouit de leurs propriétés génériques au plus haut degré.

3. Lorsqu'on met du savon de graisse de porc et de potasse dans une grande masse d'eau, il y en a une partie qui se dissout, tandis qu'une autre se précipite sous la forme de petites paillettes brillantes que j'appellerai matière nacrée. Après avoir décanté la liqueur, on lave le dépôt à plusieurs reprises avec de l'eau froide et ensuite on le jette sur un filtre.

De la purification de la matière nacrée et de sa décomposition par l'acide muriatique.

4. 80 Grammes de matière nacrée, séchée à l'air, furent délayés dans douze litres d'eau et exposés à une température de 50 à 60°; ils absorbèrent ce liquide et augmentèrent beaucoup de volume. Après dix jours, la matière fut mise sur un filtre; quand elle fut égouttée, on passa dessus vingt litres d'eau froide, afin de la priver du savon soluble qu'elle pouvoit retenir. Ainsi lavée, elle fut séchée, puis traitée à trois reprises par deux litres d'alcool bouillant d'une pesanteur de 0,820 divisés en trois portions égales; la première se prit presque en masse par le refroidissement; la seconde se troubla légèrement, et la troisième presque pas. Le résidu insoluble dans l'alcool ne pesoit que 2,8^{gr}.5; il ressembloit à

la matière nacrée; cependant il devoit différer de la partie qui s'étoit dissoute. L'expérience m'apprit que la matière nacrée étoit formée d'une substance grasse absolument nouvelle, combinée à de la potasse, de la chaux et de l'oxyde de fer, et que quand on la traitoit par l'alcool bouillant on dissolvoit la combinaison de potasse et un peu de celles de chaux et d'oxyde de fer, tandis que ces dernières insolubles ou beaucoup moins solubles que la première, formoient le résidu. Je me convainquis de ces faits en traitant de la manière suivante les dépôts qui s'étoient séparés des lavages alcooliques par le refroidissement et la concentration (1), comparativement avec le résidu. Je mis dans deux capsules de porcelaine de l'acide muriatique très-étendu : dans l'une j'ajoutai la matière nacrée soluble dans l'alcool, dans l'autre le résidu. En faisant chauffer, l'acide se combina aux bases salifiables et la substance grasse fondue se sépara du liquide. Après avoir tenu cette substance en fusion dans l'eau distillée et l'avoir laissée se solidifier par le refroidissement, je réunis les lavages aux liquides acides, et je les fis évaporer à siccité. Je trouvai que 100 parties de matière soluble avoient donné à l'acide muriatique 0,06 de chaux et d'oxyde de fer, et 8,07 de potasse, tandis que le résidu avoit donné à cet acide de la chaux, de l'oxyde de fer et seulement un atome de potasse.

5. La substance grasse, séparée des bases salifiables, fut

(1) Chaque lavage fut séparé de son dépôt et la liqueur filtrée fut concentrée aux deux tiers de son volume primitif, ensuite refroidie et filtrée. Les dépôts restés sur les filtres furent lavés à l'alcool froid, puis pressés entre des papiers Joseph; par ce moyen j'obtins la matière nacrée à l'état de pureté.

dissoute dans l'alcool bouillant; par le refroidissement on l'obtint cristallisée et très-pure; c'est dans cet état qu'elle a été examinée. Comme elle n'a point été décrite, elle doit être distinguée des autres corps par un nom particulier; en conséquence je propose de la nommer *margarine*, de *μαργαριτη*, perle, parce qu'un de ses caractères est d'avoir l'aspect de la nacre de perle et de le communiquer à plusieurs des combinaisons qu'elle forme avec les bases salifiables.

De la Margarine.

6. Elle est d'un blanc nacré. Elle n'a pas de saveur. Son odeur est foible et un peu analogue à celle de la cire blanche. Elle est plus légère que l'eau. A 56,56 centigr. (45,25 R.) elle se fond en un liquide incolore très-limpide, qui cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes du plus beau blanc.

7. Quand on la distilla elle se fondit, exhala une vapeur blanche qui se déposa en une matière farineuse dans le col de la cornue. Elle bouillit et bientôt après dégagea une vapeur invisible qui se condensa en liquide, puis en masse blanche concrète. En même temps il se produisit un peu d'eau acide qui doit cette propriété à du vinaigre et peut-être à de l'acide sébacique, et une odeur forte que je serois tenté d'attribuer à une combinaison d'huile empyreumatique volatile et d'acide acétique. Lorsque la matière contenue dans la cornue commença à noircir, et que le produit qui s'en dégageoit étoit coloré en jaune, je changeai de récipient et je continuai le feu jusqu'à ce qu'il ne se volatilisât plus rien. Il se forma très-peu de gaz et de liquide, presque tout le pro-

duit étoit solide. 4 gr. de margarine ont donné 0,^{gr}.045 de charbon, contenant un atome de chaux d'oxyde, de fer et de potasse, un premier produit très-blanc pesant 2^{gr}.19, un second coloré en jaune pesant 1,^{gr}.45.

8. Le premier produit, bouilli avec la moitié de son poids de potasse dissoute dans l'eau, s'est combiné à l'alcali. La combinaison étendue d'eau a laissé déposer beaucoup de matière nacrée. D'où il suit que ce produit étoit formé en grande partie de margarine non décomposée.

9. Le second, traité de la même manière, a laissé dégager un atome d'ammoniaque que je crois accidentelle; au lieu de se combiner à la potasse, il s'est fondu en un liquide jaune huileux qui fut de nouveau bouilli avec le double de son poids d'alcali et qui refusa de s'y unir. Après ces deux traitemens il pesoit 1 gramme, et il y en avoit eu de perdu; il n'avoit par conséquent presque rien cédé à la potasse. Quand on le chauffa dans l'alcool, il se liquéfia; il fallut employer une très-grande quantité de ce liquide pour le dissoudre; par le refroidissement il se précipita de petits cristaux d'un blanc citrin nacré qui devinrent d'un jaune léger par la fusion; l'alcool d'où ceux-ci s'étoient déposés, évaporé, laissa une huile d'un jaune foncé qui étoit liquide à 18 centig. Si le second produit contenoit de la margarine, il faut conclure qu'elle y étoit dans un état bien particulier de combinaison, puisque la substance concrète cristallisée et la substance liquide en diffèrent à tous égards.

10. Les liqueurs alcalines qui avoient bouilli avec les deux produits précédens furent réunies, concentrées et filtrées plusieurs fois. Elles contenoient très-peu de matière

grasse en dissolution; distillées avec l'acide sulfurique elles ont donné un atome de vinaigre et un résidu contenant quelques petits cristaux qui avoient l'aspect de l'acide sébacique.

11. La margarine est insoluble dans l'eau.

12. Elle est extrêmement soluble dans l'alcool, car 100 parties de ce dernier, d'une pesanteur de 0,816, en ont dissous à 75°, 180,79 parties. Cette solution ne s'est troublée qu'à 41° centig.; par le refroidissement elle s'est prise en masse solide, qui s'est moulée dans le vase où elle étoit contenue. Cette masse avoit une nuance verdâtre qui devenoit surtout sensible dans les parties du centre qu'on mettoit à découvert en y faisant un trou avec une baguette de verre. Ce phénomène paroît dû à l'alcool, car la couleur s'évanouit par l'évaporation de ce liquide. Quand la margarine se dépose par un refroidissement lent, d'une dissolution qui n'en est pas saturée, elle cristallise en petites aiguilles qui se réunissent en étoiles.

Action de la Potasse sur la Margarine.

13. Je vais parler maintenant d'une des combinaisons les plus remarquables de la margarine, c'est celle qu'elle forme avec la potasse. Elle caractérise vraiment cette substance et me conduit à examiner quelques points de la doctrine chimique relatifs à l'acidité.

14. En exposant plus haut le procédé de purifier la matière nacrée, j'ai dit que celle-ci m'avoit donné 8^{gr},07 de potasse pour 100; mais ayant retrouvé de l'alcali dans le

charbon de la margarine distillée, et m'étant convaincu par là que l'acide muriatique n'avait pas complètement décomposé la matière nacrée, j'ai voulu en faire une nouvelle analyse. Je pris deux grammes de cette matière parfaitement pure et desséchée, je les décomposai par l'acide muriatique et je tins à plusieurs reprises la margarine en fusion dans de l'eau acidulée, afin de lui enlever tout son alcali. J'obtins 0^{gr},255 de muriate de potasse sec qui représentent 0,1632 de potasse en admettant 64 de base dans le muriate de potasse (1). La margarine desséchée pesoit 1^{gr},865 après avoir été fondue. Les 0,0282 excédant le poids de la matière analysée doivent être attribués à de l'eau restée dans la margarine, si toutefois l'évaluation du muriate de potasse que nous avons admise est exacte. Pour m'assurer que l'acide muriatique avait dissous toute la potasse unie à la margarine, je charbonnai deux grammes de matière nacrée dans un petit creuset de platine fermé; je lessivai le charbon et ensuite je l'incinèrai. L'atome de cendre qu'il laissa fut mêlé à la lessive du charbon. Je combinai le tout à l'acide muriatique, et j'obtins 0,253 de muriate de potasse, ce qui confirme le premier résultat; je crois d'après cela qu'on peut établir ainsi la composition de la matière nacrée,

| | | |
|--------------------|----------------|-----------|
| Margarine. | 91,84. | 100 |
| Potasse. | 8,16. | 8,88 (2). |

(1) C'est l'analyse de Kirwan, je l'ai adoptée parce qu'elle est la moyenne des analyses faites par les chimistes les plus exacts.

(2) La matière nacrée qui avait servi à faire cette analyse avait été préparée avec de la potasse à l'alcool et de la margarine qui ne contenoit pas de quantité no-

15. La matière nacrée est douce au toucher. Elle n'a pas de saveur sensible.

16. Chauffée au bain - marie elle ne se fond pas, elle éprouve cependant un commencement de ramollissement qui peut souder les morceaux de matière les uns aux autres.

Action de l'eau.

17. Elle ne paroît éprouver aucune action de l'eau froide, car elle conserve toutes ses propriétés physiques, après une macération d'un mois dans ce liquide; cependant si l'on examine ce dernier on y trouve un atome d'alcali et des traces presque insensibles de matière nacrée. L'eau chaude a une action plus marquée; ainsi quand on met dans 100 gr. d'eau bouillante 1 gramme de matière nacrée, celle-ci devient demi-transparente, elle ressemble à des flocons d'alumine récemment précipités d'une dissolution très-étendue. L'eau filtrée bouillante ne passe pas claire; si avant de la filtrer on la laisse refroidir, elle se trouble et dépose de la matière nacrée; si on la filtre alors, on y trouve un peu de potasse. 1,5 litre d'eau dans lequel j'avois fait bouillir 20 grammes de matière nacrée, filtrée, après avoir été refroidi et évaporé, a laissé un résidu de sous-carbonate et de matière nacrée qui pesoit à peine 0^{gr},1. La matière qui se dépose de l'eau

table de base. Une analyse antérieure faite sur une matière nacrée moins pure m'avoit donné,

| | | |
|----------------|-----------|------|
| Margarine..... | 91,88.... | 100 |
| Potasse..... | 8,12.... | 8,83 |

La même matière carbonnée m'avoit donné pour 100 une quantité de muriate de potasse contenant 8,10 de base.

bouillante retient un peu d'eau qui lui donne la propriété de se fondre à une température de 100°. centig., et une demi-transparence analogue à celle de la cire. Je suis assez porté à croire que la matière nacrée ne se dissout pas (1) dans l'eau chaude, qu'elle ne fait que s'y diviser en se combinant à l'eau. Je me fonde sur ce que 1000 parties d'eau, bouillies pendant deux heures sur 1 p. de matière n'ont pu la faire disparaître.

18. La matière nacrée est moins soluble dans l'alcool que la margarine. 100 grammes de ce liquide d'une pesanteur de 0,834 n'en ont dissous que 31,37 à une température de 67° cent. Cette solution se trouble abondamment par le refroidissement, et cela doit être puisqu'une partie de matière nacrée en exige 318 (2) d'alcool pour se dissoudre à la température de 20° cent.; elle ne change pas la couleur de l'hématine, ce qui prouve que la potasse est plus fortement attirée par la margarine que par le principe colorant.

19. Quand on mêle cette solution à l'eau il se fait un précipité abondant, le dépôt contient moins de potasse que la matière nacrée; c'est ce que démontre l'expérience suivante. Je fis dissoudre dans l'alcool bouillant 4^{gr.},40 de matière nacrée contenant 4^{gr.},04 margarine et 0,36 potasse. Je versai la liqueur encore chaude dans 1,5 litre d'eau, et j'agitai le mélange à plusieurs reprises. Après douze jours

(1) Abstraction faite d'une petite quantité qui se dissout dans l'excès d'alcali mis à nu.

(2) Dans une expérience faite un an avant celle-ci j'avois trouvé 35½ au lieu de 318; malheureusement je ne connoissois pas la pesanteur de l'alcool que j'employai.

je filtrai ; le liquide évaporé laissa déposer une quantité inappréciable de matière nacrée. Il contenoit 0^{gr}.052 de potasse, conséquemment la margarine et l'alcali de la matière précipitée devoient y être dans la proportion de 100 à 7,62 ; l'analyse que j'en fis par l'acide muriatique, me donna la proportion de 100 à 7,95 qui ne diffère de la première que de 0,33. Si l'on prenoit la moyenne, on auroit 7,78 et on trouveroit alors qu'il y auroit eu un huitième de l'alcali contenu dans la matière nacrée de séparé par l'eau.

20. La matière qui a été précipitée de l'alcool par l'eau ne cède pas de quantité bien sensible d'alcali à cette dernière, mais si l'on ajoute un peu d'hématine il y en a alors une partie de séparée. C'est ce que prouve les deux expériences suivantes : on fait bouillir la matière dans l'eau, on partage le liquide en deux portions égales, on filtre l'une d'elles, et ensuite on met de l'hématine dans la liqueur filtrée, et dans celle qui ne l'a pas été. La première ne change presque pas le principe colorant, tandis que la seconde le rend pourpre en lui cédant de l'alcali. Cette décomposition ne s'opère qu'à l'aide des actions réunies de l'eau et de l'hématine, car si l'on mêle les matières dissoutes dans l'alcool, l'hématine n'éprouve aucun changement (18).

21. La matière qui a été précipitée de l'alcool par l'eau, redissoute deux fois dans l'alcool, s'est déposée par le refroidissement à l'état de véritable matière nacrée qui contient 100 de margarine et 8,88 de potasse (1).

22. Il résulte de ce que je viens de dire sur la précipitation

(1) C'est le résultat de deux analyses : un premier essai m'avoit donné 8,44.

par l'eau de la solution alcoolique de matière nacrée, 1^o. que dans cette précipitation il y a une quantité de potasse de séparée de la margarine (1), qui paroît être le huitième de celle qui lui est combinée. Que cette séparation est due à l'affinité de l'eau pour l'alcool et la potasse, et à l'insolubilité de la margarine dans l'eau. Si l'eau bouillante enlève moins d'alcali à la matière nacrée que l'eau froide versée dans la solution alcoolique de cette dernière, cela me paroît dû à ce que dans le premier cas ce liquide exerce son action sur un corps dissous, tandis que dans l'autre elle l'exerce sur un solide dont la cohésion est un obstacle à sa force dissolvante. 2^o. Que la matière précipitée de l'alcool ne cède pas ou que très-peu d'alcali à l'eau bouillante, mais qu'elle en cède à une solution aqueuse d'hématine. 3^o. Qu'en la redissolvant dans l'alcool bouillant, elle se précipite en matière nacrée par le refroidissement. Cela prouve que dans cette matière les deux élémens se trouvent dans une proportion où ils jouissent d'une cohésion assez grande pour déterminer la séparation de l'excès de margarine auquel l'eau a enlevé de l'alcali.

23. Cette dernière considération me conduisit à voir si la margarine qu'on présenteroit à une solution chaude de potasse tenant une quantité d'alcali beaucoup plus considérable que celle qui seroit nécessaire pour la convertir en matière nacrée, se changeroit en cette matière ou bien en une combinaison plus alcaline.

(1) On peut démontrer sur-le-champ cette séparation d'alcali : en mettant de l'hématine dans la solution alcoolique de matière nacrée, il n'y a pas de changement; mais au moment où l'on ajoute de l'eau, l'hématine devient pourpre.

24. Je mis dans 160 grammes d'eau, tenant 24 gr. de potasse à l'alcool, 40 gr. de margarine. Celle-ci se ramollit par la chaleur, devint gélatineuse et demi-transparente en s'unissant à la potasse. Les matières mises en digestion pendant six heures à une température de 80 à 90° cent. furent ensuite abandonnées à elles-mêmes. Après quinze heures, une masse blanche et opaque s'étoit séparée d'une eau-mère presque incolore. Ce liquide sursaturé d'acide sulfurique n'a laissé déposer qu'un atome de margarine et n'a donné à la distillation ni acide acétique ni huile volatile.

25. La masse blanche séparée de l'eau-mère fut pressée entre des papiers joseph jusqu'à ce qu'elle ne leur cédât plus rien de liquide : elle étoit alors blanche et opaque. Ce moyen me paroissant insuffisant pour enlever tout l'alcali qui n'étoit pas en combinaison avec la margarine, je trouvai, après plusieurs essais infructueux, que l'alcool bouillant dissolvoit très-bien la matière, et qu'en refroidissant il la laissoit déposer sous la forme de petites aiguilles, qu'il étoit très-facile d'obtenir à l'état de pureté parfaite, en les mettant sur un filtre, les lavant avec de l'alcool froid, puis les pressant entre du papier joseph, et les exposant pendant plusieurs heures aux rayons du soleil.

26. Deux grammes de ces aiguilles ainsi traitées, décomposées par l'acide muriatique, ont donné 1^{gr},72 de margarine et 0^{gr},475 de muriate de potasse représentant 0,3072 de base. Si nous admettons que l'excès de poids soit dû à de l'eau retenue par la margarine, nous aurons la proportion suivante :

| | |
|--------------------|-------|
| Margarine. | 100 |
| Potasse. | 18,14 |

Ce résultat fait voir que quand on unit directement la margarine à la potasse il se forme une combinaison qui contient deux fois autant d'alcali que la matière nacrée, car nous avons trouvé cette dernière formée de 100 margarine et 8,88 de potasse. Or, cette quantité multipliée par deux, donne 17,76, ce qui ne diffère que de 0,38 de la détermination précédente. La margarine suit donc dans ses combinaisons avec la potasse les mêmes lois que les corps inorganiques.

27. La combinaison de margarine saturée de potasse présente les propriétés suivantes.

28. Elle est blanche, moins douce au toucher que la matière nacrée. Elle a une très-légère saveur alcaline.

29. Lorsqu'on la met dans l'eau elle se décompose en matière nacrée et en potasse. On peut s'en convaincre en la mettant dans beaucoup d'eau froide et en agitant le mélange de temps en temps. La matière jetée sur un filtre et lavée à grande eau m'a donné, margarine 100 et potasse 8,55. Le lavage, filtré et évaporé, contenoit de la potasse et une trace de margarine. Si au lieu de mettre la combinaison de margarine saturée d'alcali dans beaucoup d'eau, on la met dans une petite quantité de ce liquide, elle se gonfle, devient demi-transparente en l'absorbant et forme un mucilage épais qui laisse apercevoir de la matière nacrée lorsqu'on l'agite. Dans cette circonstance la masse de l'eau n'étant pas suffisante pour surmonter toute l'affinité de la matière nacrée pour un excès de potasse, il arrive que la décomposition de la combinaison saturée n'est que partielle, et que c'est la partie qui n'est pas altérée qui absorbe l'eau et forme avec

elle un liquide mucilagineux en la retenant entre ses molécules. Si on jette le tout sur un filtre après y avoir mêlé assez d'eau pour faciliter la filtration, l'analyse y démontre moins de potasse que dans la combinaison saturée et plus que dans la matière nacrée (1), ce qui prouve que la décomposition n'a été que partielle.

30. Quand on met 3 grammes de combinaison saturée dans 100 grammes d'eau bouillante, l'on obtient une solution qui est parfaitement limpide tant que la liqueur est chaude, et qui peut même être filtrée. Cette solution en se refroidissant dépose beaucoup de matière nacrée, et ensuite s'épaissit; quand elle est complètement refroidie, elle est dans le même cas que l'eau froide dans laquelle on a mis une grande quantité de combinaison nacrée, seulement le mucilage est beaucoup plus homogène. La liqueur filtrée contient de la potasse et des atomes de margarine, car elle ne se trouble par les acides que quand elle a été concentrée.

31. Il suit de ce que je viens de dire, 1°. que la combinaison de margarine saturée est décomposée en matière nacrée et en potasse par une grande masse d'eau froide; 2°. qu'un peu de ce liquide n'en décompose qu'une partie, que celle qui ne l'est pas absorbe l'eau sans se dissoudre, et forme un mucilage épais demi-transparent; 3°. que quand l'action de l'eau est aidée de celle du calorique, la combinaison saturée peut être complètement dissoute, et que par

(1) Dans une expérience j'ai trouvé cette matière formée de

| | |
|----------------|--------|
| Margarine..... | 100 |
| Potasse..... | 15,66. |

Mais on conçoit que la quantité d'aleali varie suivant la quantité d'eau employée.

le refroidissement il se forme de la matière nacrée, et un mucilage épais de combinaison saturée, si toutefois l'eau n'étoit pas en excès.

32. La combinaison saturée se dissout dans l'alcool bouillant et s'en précipite en partie par le refroidissement sans éprouver de décomposition. 100 d'alcool bouillant d'une pesanteur de 0,834 ne m'ont paru en dissoudre que 8,93. Quand on étend cette dissolution d'eau, on obtient de la matière nacrée sous la forme de petits cristaux très-brillans. Si l'alcool ne décompose pas la combinaison saturée comme le fait l'eau, cela tient à ce qu'il dissout également bien la potasse et la margarine, tandis que l'eau ne dissolvant qu'un des élémens de la combinaison attire une portion de ce dernier avec plus de force que ne le fait l'élément insoluble.

33. La margarine décompose le sous-carbonate de potasse. On peut rendre la décomposition sensible en faisant passer dans un tube plein de mercure un mélange de huit parties d'eau, de 1 de margarine et de demi de sous-carbonate, et en le chauffant ensuite avec un fer rouge jusqu'à l'ébullition. Après le refroidissement l'on trouve un résidu gazeux qui est de l'acide carbonique pur. En répétant l'expérience dans une petite fiole munie d'un tube recourbé, j'ai observé que la margarine s'étoit dissoute avant qu'il y eut dégagement de gaz carbonique et que ce dégagement n'avoit lieu que quand la liqueur bouilloit. Cette circonstance m'a fait penser qu'à la température où la margarine peut s'unir à la potasse, l'acide carbonique qui en est séparé peut se porter sur une portion de sous-carbonate et la convertir en carbonate saturé, et que c'est ensuite celui-ci qui laisse dégager de l'acide

carbonique à la température de l'eau bouillante (1). La combinaison de margarine formée dans cette opération, m'a donné, après avoir été lavée, margarine 100, potasse 8,88; c'étoit donc de la matière nacrée. La liqueur d'où elle s'étoit séparée, filtrée plusieurs fois, ne présenta que des atomes de margarine, quoiqu'elle contint un grand excès de carbonate alcalin.

Action de la Margarine sur le Tournesol.

34. La forte affinité de la margarine pour la potasse m'ayant fait penser que cette substance pourroit rougir le tournesol, j'en mis trois grammes dans de l'extrait aqueux de tournesol; à froid il n'y eut pas d'action, mais à chaud la margarine se ramollit, sans pourtant se fondre, et la couleur bleue passa au rouge. Je décantai la liqueur refroidie et je fis bouillir à plusieurs reprises la matière solide qui s'en étoit séparée avec de nouvel extrait de tournesol. Je filtrai, il resta sur le papier des grumeaux rouges, et une matière demi-gélatineuse bleue qui devint en partie rouge par le desséchement; chacune de ces substances fut dissoute par l'alcool bouillant; les deux solutions étoient rouges, elles déposèrent par le refroidissement de petits cristaux; ceux provenant de la première m'ont donné, margarine 100, potasse 7,5; ceux de la seconde, margarine 100 et potasse 8,45. Comme je n'ai fait ces déterminations que sur de très-petites quantités, je n'en garantis pas l'exactitude, elles suffisent au moins pour éta-

(1) On peut également expliquer ce phénomène, en admettant qu'il se forme d'abord une combinaison triple entre la margarine, la potasse et l'acide carbonique, qui perd ensuite son acide à la température de 100° centig.

blir que la margarine enlève la potasse au principe colorant du tournesol, et qu'elle agit à la manière des acides.

35. L'affinité de la margarine pour la potasse est non-seulement assez grande pour déterminer la formation de la matière nacrée aux dépens de l'alcali du tournesol dissous dans l'eau, mais encore pour que la matière nacrée elle-même dissoute dans l'alcool s'empare de son alcali (1) et se convertisse en combinaison de margarine saturée de potasse. Si l'on n'obtient que de la matière nacrée au lieu de cette dernière combinaison, en faisant bouillir de la margarine dans l'extrait aqueux de tournesol, cela ne doit pas surprendre, si l'on se rappelle que la combinaison saturée est décomposée par l'eau, que conséquemment elle ne peut se former au milieu d'une grande masse de ce liquide. C'est, au reste, ce qu'il est facile de démontrer en versant de l'eau dans du tournesol qui a été rougi par la solution alcoolique de matière nacrée; au moment du mélange la couleur passe au bleu, parce que l'eau détermine la matière nacrée à céder au principe colorant du tournesol, l'alcali qu'elle lui avoit d'abord enlevé.

36. Nous venons de voir que la margarine possédoit une partie des caractères des acides, car elle neutralise l'alcalinité et attire la potasse avec plus de force que ne le font les principes colorans employés comme réactifs; mais ces propriétés sont-elles suffisantes pour la faire ranger parmi les acides? Si l'on avoit fixé les propriétés qui sont essentielles à ces corps, il seroit facile de prononcer sur cette question; mais comme

(1) Pour réussir à faire cette expérience, il faut mettre l'extrait aqueux de tournesol goutte à goutte dans une solution alcoolique de matière nacrée.

on ne l'a pas fait, il est indispensable, avant de chercher à la résoudre, d'examiner les caractères les plus généraux que l'on a assignés aux acides.

37. Ces caractères sont au nombre de six, savoir : 1^o. la saveur aigre ; 2^o. d'être attiré par les surfaces électrisées positivement ; 3^o. de neutraliser plus ou moins les bases salifiables ; 4^o. de rougir le tournesol ; 5^o. de rougir la couleur des violettes ; 6^o. de jaunir ou rougir l'hématine.

1^o. La saveur aigre a été la première propriété qui ait servi à distinguer les acides, et ce caractère est bon, car il appartient au plus grand nombre de ces corps, et à ma connoissance, aucune des substances qui sont regardées par les chimistes comme non acides ne le possèdent.

2^o. Si le second caractère paroît être commun à tous les acides, il ne leur est pas exclusif, l'oxigène en jouit par excellence, et M. Berzelius prétend que le soufre, le carbone et l'arsenic se portent également vers les surfaces électrisées positivement.

3^o. Ainsi que la saveur aigre avoit été la première propriété que l'on eut reconnue aux acides à une époque où la chimie n'existoit pas encore, de même celle de neutraliser plus ou moins les alcalis fut une des premières que l'on regarda comme principale à l'époque où l'on commença à s'occuper des phénomènes chimiques. On alla même jusqu'à penser qu'il devoit y avoir un principe acide dans plusieurs corps qui s'unissoient aux alcalis, et qui, sous d'autres rapports, différoient extrêmement des acides.

4^o. On a beaucoup insisté sur la propriété de rougir le tournesol ; mais ce caractère ne diffère point essentiellement

du précédent, car le tournesol étant une combinaison de matière colorante rouge et de potasse, il arrive qu'il est rougi par tous les corps dont l'affinité pour l'alcali est supérieure à celle de la matière colorante (1). Conséquemment ce réactif annonce que le corps qui le rougit est susceptible de s'unir à la potasse avec une force plus grande que sa matière colorante; il n'indique donc pas l'acidité par lui-même, il établit simplement un rapport d'attraction entre des corps qui ont de l'affinité pour les alcalis. Il n'en est pas de même des indications de la couleur des violettes et de l'hématine, ces réactifs annoncent l'acidité par un changement de couleur résultant de la combinaison de l'acide avec le principe colorant lui-même.

5°. Jusqu'ici on n'a découvert qu'aux acides la propriété de rougir la couleur des violettes, mais il en est qui se comportent différemment; ainsi les acides borique, urique et prussique vraisemblablement ne la rougissent pas. Il en est de même de l'hydrogène sulfuré.

6°. L'action des acides sur l'hématine est beaucoup plus générale que celle qu'ils exercent sur la couleur des violettes, ainsi ils la font tous passer au jaune ou au rose, et il n'y a guère que l'hydrogène sulfuré qui paroisse faire une exception; il forme avec elle une combinaison d'un jaune si léger qu'elle paroît incolore quand elle est en couche mince, et on doit ajouter que presque tous les oxides qui neutralisent les acides se comportent avec elle comme les alcalis, à l'exception cependant de l'oxide d'étain au maximum qui agit à la manière d'un acide.

(1) Voyez la Note placée à la fin du Mémoire.

38. Si nous rapprochons maintenant l'ensemble de ces caractères, nous voyons,

1^o. Que la saveur aigre n'appartient pas à tous les acides, qu'en conséquence on ne l'a pas regardée comme étant essentielle à ces corps.

2^o. Que la propriété d'être attiré par les surfaces électrisées positivement est trop générale pour caractériser l'acidité.

3^o. Qu'il en est de même de la neutralisation de l'alcalinité, car les physiciens qui ont été le plus frappés de ce caractère n'ont jamais dit formellement qu'il suffisoit pour assigner l'acidité à un corps qui le possédoit. Si quelques-uns de ces physiciens ont regardé le soufre comme un acide, jamais personne n'a prétendu que les oxides de plomb et de zinc fussent dans le même cas (1); cependant en rangeant le soufre parmi les acides, il n'y avoit pas de raison pour en séparer ces derniers qui appartiennent bien évidemment à la classe des bases salifiables, puisqu'ils forment des sels avec les acides et qu'ils réagissent sur l'hématine à la manière de la potasse, de la barite, etc.; de là il suit que la faculté de neutraliser un alcali n'entraîne pas avec elle l'idée de l'acidité.

4^o. Que quoiqu'on n'ait pas apprécié l'indication du tournesol à sa juste valeur, cependant c'est ce caractère qui a été le plus généralement employé, et celui que tous les chimistes paroissent avoir unanimement adopté par un accord tacite, car aucun des corps réputés acides n'en est dépourvu, et ce caractère qui ne diffère du précédent qu'en

(1) Winterl même, qui a donné le plus d'extension au mot acide, a regardé ces oxides comme des corps qui participent et de la nature des acides et de celle des alcalis. Il les a appelés pour cela *corpora amphotera*.

ce qu'il en évalue la force jusqu'à un certain point, a suffi pour faire placer plusieurs corps parmi les acides, et pour en exclure d'autres de ces derniers, parce qu'ils ne le possédoient pas, ainsi qu'on l'avoit d'abord pensé. Je ne connois guère que deux objections qu'on puisse y faire; la première, c'est qu'il peut exister des corps qui ne rougissent pas le tournesol à cause de leur cohésion et qui peuvent cependant se rapprocher des acides; la seconde, c'est que si l'on a démontré que la propriété de neutraliser l'alcalinité n'appartient pas seulement aux acides, on peut supposer un de ces corps qui n'ayant d'ailleurs aucune autre propriété de l'acidité rougira le tournesol, parce qu'il en attirera l'alcali plus fortement que ne le fait le principe colorant.

5°. Que la propriété de rougir la teinture de violettes n'est pas assez répandue pour qu'on puisse en tirer aucune conséquence relativement aux corps qui en sont dépourvus.

6°. Que quoique l'indication de l'hématine soit beaucoup plus générale que la précédente, cependant il est difficile de l'admettre exclusivement, parce qu'il y a des acides peu solubles dont l'affinité pour elle est si foible qu'il est difficile d'en apprécier l'action.

39. En nous résumant, nous voyons *premièrement* que le tournesol paroît le réactif adopté par tous les chimistes pour reconnoître l'acidité. Que si on ne tient pas compte des objections exposées plus haut sur sa valeur, et si on persiste à suivre les principes que l'on a pris jusqu'ici pour guides dans la classification des acides, on sera forcé de ranger la margarine parmi ces derniers, puisqu'elle rougit le tournesol, qu'elle enlève d'ailleurs la potasse à l'acide carbo-

nique et que ses combinaisons avec cette base ont la plus grande analogie avec les sels. Si l'on objectoit que sa composition l'éloigne trop de la série des acides, on pourroit citer un seul exemple, celui de l'hydrogène sulfuré, qui possède évidemment les caractères de l'acidité, ainsi que M. Berthollet l'a prouvé. Tous les chimistes en regardant ce corps comme un acide ont, je pense, établi que dans le système chimique on avoit plutôt consulté l'analogie de propriétés que celle de composition.

Deuxièmement, que si l'on répugne à rapprocher la margarine des acides, on est conduit à ces conclusions : 1°. Que la saveur et l'action des principes colorans qui éprouvent des changemens de couleur par leur combinaison immédiate avec les acides, sont les seuls caractères admissibles pour reconnoître l'acidité; que dans ce cas, on sera forcé d'exclure l'un ou l'autre de ces caractères, puisque l'oxide d'étain au maximum, sans avoir de saveur acide, agit sur l'hématine à la manière d'un acide; enfin qu'en se déterminant pour les principes colorans, on sera réduit à n'employer que l'hématine, puisque la teinture de violette a une action trop bornée. 2°. Que l'indication du tournesol étant absolument insignifiante, il faudra soumettre à un nouvel examen tous les corps que l'on a rangés parmi les acides, par la seule considération qu'ils se combinoient aux bases avec assez de force pour rougir le tournesol, qu'il n'est pas douteux que plusieurs de ces corps en seront séparés. 3°. Que la margarine devra être rangée parmi les corps gras, sans avoir aucun égard à ses propriétés.

4°. Après avoir apprécié l'indication de chacun des caractères de l'acidité en particulier, après avoir démontré

que les uns étoient trop généraux, tandis que les autres étoient trop limités, j'ai exposé les conséquences où l'on étoit conduit suivant que l'on admettoit tels ou tels de ces caractères. Je ne me suis point prononcé, parce que je regarde mon opinion individuelle comme de peu d'importance, et que pour le faire j'aime mieux attendre la décision des chimistes qui ont le plus contribué aux progrès de la science. Cependant, quoi qu'il en soit, il est très-remarquable de voir un corps gras, dans lequel l'hydrogène et le carbone dominant, posséder à un degré aussi marqué que certains acides une des propriétés les plus caractéristiques de ces derniers. Que l'on ne croie point que la margarine seule soit dans ce cas; déjà plusieurs matières analogues que je ferai connoître dans des Mémoires subséquens se sont offertes à mes recherches, et l'observation de MM. Bouillon-Lagrange et Vogel, que les résines rougissent le tournesol, prouve qu'il en existe de toutes formées dans les végétaux. Ces faits me permettent donc de penser que l'on fera un groupe de corps gras dont les affinités pour les bases alcalines seront analogues à celles des acides oxigénés et dont les combinaisons présenteront des espèces de composés salins auxquels on pourra donner le nom générique de savons que plusieurs d'entre elles portent depuis si long-temps. Cette analogie de propriétés qu'on observe entre des corps oxigénés et des corps inflammables est bien propre à appuyer un principe qui m'avoit déjà dirigé dans mon travail sur les matières astringentes, c'est qu'une analogie de propriétés n'est pas toujours une conséquence d'une analogie de composition.

NOTE SUR LE TOURNESOL.

PAR M. CHEVREUL.

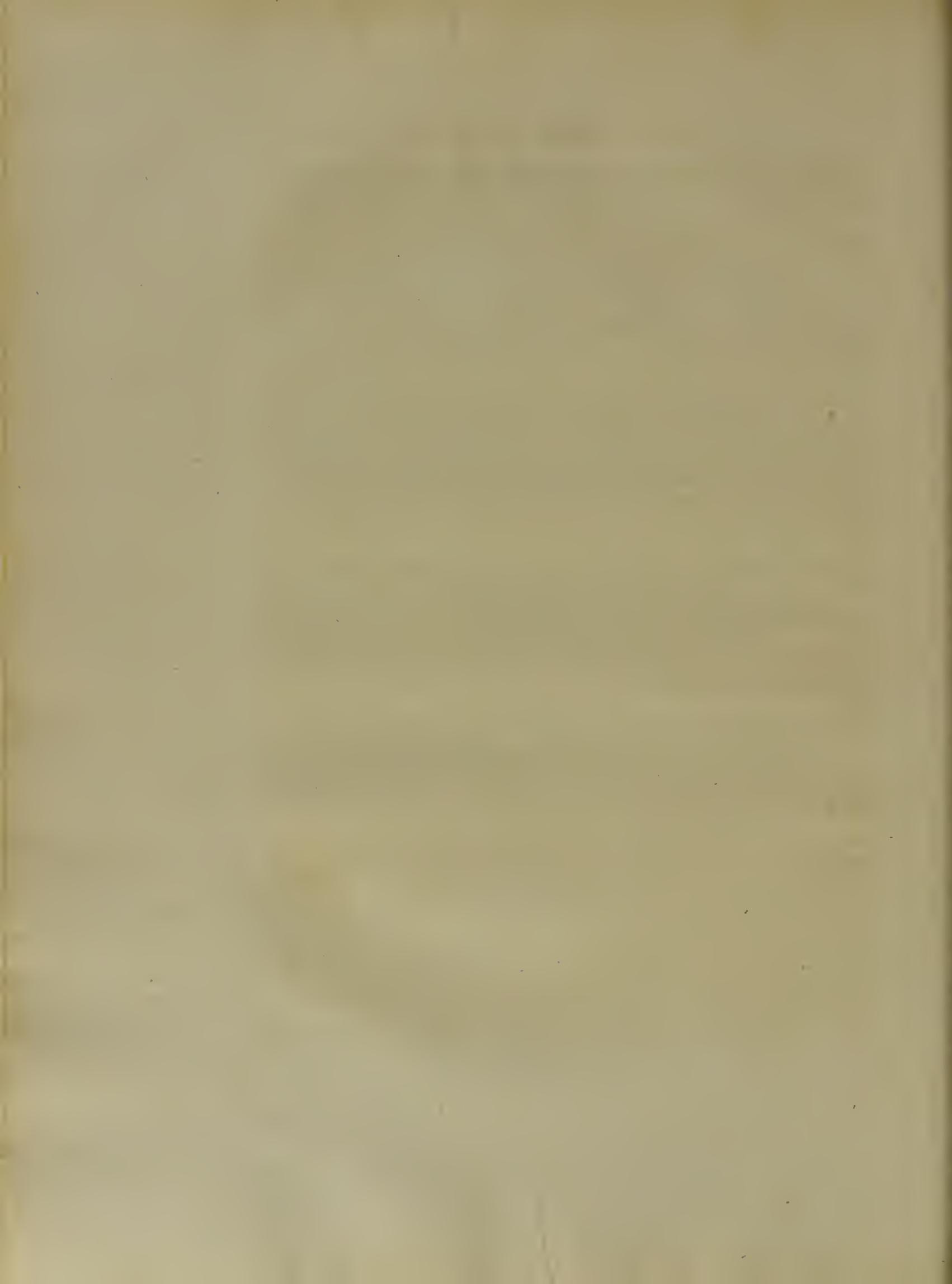
DANS le Mémoire précédent, j'ai adopté l'opinion de M. Vauquelin sur la composition du tournesol. On sait que cet illustre chimiste le regarde comme la combinaison d'un principe colorant rouge et de carbonate de soude, mais je dois ajouter que, d'après des recherches qui me sont particulières, cette combinaison est un peu plus compliquée. Le tournesol que j'ai examiné ne contenoit pas de carbonate de soude, mais du sous-carbonate de potasse; la matière colorante rouge que j'en ai retiré, étoit composée d'un principe colorant que je n'ai point encore obtenu isolé, et d'un acide dont je n'ai pas déterminé la nature. D'après cela on pourroit croire que quand le tournesol est rougi par un acide, il arrive ou que ce corps se combine au principe colorant en même temps qu'il sature son alcali, ou que l'acide carbonique de ce dernier se porte sur le principe colorant et le rougit en s'y unissant; dans le premier cas, le tournesol seroit un excellent réactif pour l'acidité, son indication plus générale que celle de l'hématine et de la couleur des violettes seroit aussi positive, alors il n'y auroit plus de doute sur l'acidité de la margarine; dans le second, au contraire, son indication, quant à la valeur, seroit telle que nous l'avons considérée dans le Mémoire (37, n°. 4). Mais l'expérience suivante me paroît prouver qu'il n'en est point ainsi, et que le tournesol devient rouge, parce que le corps qu'on met en contact avec lui a plus d'affinité pour l'alcali que n'en a la combinaison de principe colorant et d'acide; cette manière de voir est donc, dans le fond, la même que celle de M. Vauquelin.

Expér. Je préparai de l'extrait aqueux de tournesol. Je le fis ré-

duire, il se déposa une matière floconneuse et une autre cristallisée. La première étoit formée de carbonate de chaux, de silice, d'oxide de fer, d'alumine, de sous-carbonate de potasse et de matière colorante; la seconde contenoit du sulfate, du muriate, du sous-carbonate de potasse et de la matière colorante. La liqueur épuisée de ces matières fut mêlée à du muriate de barite, le dépôt bleu qui en proviut, lavé exactement, étoit composé de la matière rouge du tournesol, de carbonate et de sulfate de barite. Il fut décomposé par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la barite qui n'étoit point à l'état de sulfate; il y eut *dégagement d'acide carbonique*, et la liqueur qu'on obtint ne *contenoit pas d'acide sulfurique*; cependant elle étoit d'un beau rouge, et réduite en extrait, elle avoit une saveur acide très-prononcée. Elle ne devoit donc pas ces propriétés aux acides carbonique ou sulfurique, mais bien à un autre acide qui se trouvoit dans le tournesol avant l'expérience et qui s'étoit précipité avec le principe colorant et la barite.

L'extrait de tournesol contenoit de plus une matière jaune et une substance visqueuse, comme gommeuse, qui paroissoit s'opposer à la solubilité de la matière rouge dans l'alcool et l'éther.

J'avertis que je n'ai fait cette expérience qu'une seule fois, j'ignore donc si tous les tournesols présenteroient les mêmes résultats. Je dois avertir aussi que la matière colorante du tournesol s'unit à plusieurs sels, et que le gaz oxigène a sur elle une influence des plus remarquables, sur laquelle je reviendrai dans la suite.



RECHERCHES CHIMIQUES

*Sur plusieurs Corps gras , et particulièrement sur
leurs combinaisons avec les Alcalis.*

PAR M. CHEVREUL.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Présenté à la première Classe de l'Institut, le 2 novembre 1813.

*Examen chimique du Savon de graisse de porc et de
potasse.*

1. **L**E savon de graisse de porc et de potasse, traité par l'eau, se partage en deux portions; l'une se dissout, l'autre reste sous la forme d'une matière nacrée; celle-ci est composée, ainsi que je l'ai dit dans mon précédent mémoire, d'alcali et d'une substance grasse à laquelle j'ai donné le nom de margarine. Si l'on compare la première portion avec le savon de margarine, sous le rapport de la solubilité, on aperçoit qu'elle en diffère essentiellement; en effet, elle est soluble dans l'eau froide, et le savon de margarine ne l'est pas, quand même il contient un excès de potasse. Cette seule comparaison, en prouvant que le savon de graisse n'est pas un simple composé binaire, ainsi qu'on l'a pensé jusqu'à ce jour, m'a engagé à rechercher quelle étoit la nature des corps qui résultent de la saponification de la graisse, et ensuite, si ces corps sont de nouvelle formation. Les essais que

j'ai entrepris pour résoudre ces questions sont l'objet de deux Mémoires que je soumettrai successivement au jugement de la Classe.

§ Ier.

De la préparation et de la saponification de la graisse.

2. Après avoir séparé la graisse des membranes qui l'enveloppent (1), je la mis avec de l'eau dans un mortier de porcelaine, où je la pressai avec un pilon de verre. Je renouvelai l'eau, jusqu'à ce que les lavages ne fussent plus colorés. La graisse, introduite dans un filtre de papier joseph, fut exposée à la chaleur entre deux fourneaux allumés, elle se fondit, filtra, et laissa sur le papier beaucoup de tissu cellulaire. Je répétai cette filtration. Ensuite je mis 400 gram. de graisse dans un matras de quatre litres de capacité, qui étoit à moitié rempli d'eau. De cette manière la graisse présentoit à ce liquide une grande surface. Elle fut tenue pendant dix heures à une température voisine de l'ébullition. Le lavage filtré étoit trouble, il laissa, après avoir été évaporé, un résidu roussâtre très-alcalin, et dont la saveur avoit quelque chose d'âpre et d'amer. La graisse ayant été lavée de nouveau à l'eau bouillante, et n'ayant presque plus rien cédé à ce liquide, fut saponifiée.

3. Pour cela, je mis dans un matras 1 litre d'eau avec 150 grammes de potasse à l'alcool. Je plaçai sur le matras un entonnoir contenant 250 grammes de graisse, et je l'exposai à la porte d'un fourneau allumé; la graisse se fondit

(1) La graisse sur laquelle j'ai opéré est celle qui porte le nom de *panne*.

et coula dans le matras. Je fis digérer les matières pendant deux jours, à une température de 70 à 90 centig., et je les agitai de temps en temps. La graisse finit par se dissoudre complètement dans l'alcali. A cette époque il se dégagait une odeur piquante, et aromatique. Et par le refroidissement, la solution se prit en gelée, qui devint bientôt opaque. Après vingt-quatre heures on observa qu'un liquide jaunâtre s'étoit séparé spontanément du savon.

§ II.

Examen du liquide qui s'étoit séparé du savon.

4. Il fut saturé par l'acide tartarique; il y eut une légère effervescence, et il fallut une certaine quantité d'acide pour neutraliser l'alcali. Cela me fit connoître que la proportion de potasse employée avoit été plus que suffisante pour la saponification. Ce liquide ne déposa que quelques flocons pendant sa neutralisation, conséquemment, il ne contenoit pas sensiblement de graisse. Lorsqu'on le distilla avec un excès d'acide tartarique, il donna un produit tenant un peu d'*acide acétique*, et des atomes d'un principe *aromatique*, dont je parlerai plus bas. Le résidu de la distillation fut mêlé avec assez de potasse pour que tout l'excès d'acide fut converti en tartrate acidule. Quand on eut séparé la plus grande partie de ce sel par plusieurs cristallisations successives, on traita l'eau-mère par l'alcool. Celui-ci a dissous *du principe doux* des huiles, lequel, séparé de son dissolvant, s'est présenté sous la forme d'une liqueur légèrement colorée en jaune. Il suit de là, que le liquide séparé sponta-

nément du savon contenoit : 1^o. *du carbonate de potasse avec un grand excès de base* : il est difficile de dire si l'acide carbonique provenoit de la décomposition de la graisse, ou s'il existoit déjà dans la potasse avant la saponification.

2^o. *Un peu d'acide acétique.*

3^o. *Un principe aromatique.*

4^o. *Du principe doux des huiles.*

§ III.

Examen du Savon.

5. Il fut dissous en totalité par 1,5 litres d'eau bouillante. Par le refroidissement, il se déposa une gelée, qui d'abord étoit demi-transparente, mais qui devint opaque à mesure que ses molécules, en se rapprochant, chassèrent l'eau qui étoit interposée entre elles. Cette gelée fut délayée dans dix litres d'eau froide, et abandonnée à elle-même pendant huit jours : il se fit un dépôt abondant de *matière nacrée*. Le liquide qui en fut séparé, réuni aux lavages de cette matière, fut concentré, et délayé dans l'eau : il donna un nouveau dépôt. On répéta dix fois de suite ces opérations qu'on fit durer trois mois, parce qu'on avoit observé que le dépôt étoit d'autant plus abondant, que les liqueurs étoient abandonnées à leur réaction spontanée pendant plus de temps. A la dixième il n'y eut que des atomes de matière nacrée de précipités.

6. La liqueur d'où cette matière avoit été séparée, fut concentrée, et ensuite décomposée à chaud par l'acide tartarique parfaitement pur. La graisse qui étoit unie à la po-

tasse, se présenta sous la forme de grumeaux blancs qui se fondirent à une douce chaleur en une espèce d'huile jaunâtre. Lorsque celle-ci se fut figée, on décanta le liquide aqueux qui contenoit la potasse du savon à l'état de tartrate acidule.

ARTICLE I^{er}.

Examen du liquide aqueux d'où la graisse avoit été séparée.

7. Il étoit limpide après avoir été filtré; il avoit une légère couleur jaune. Il fut distillé.

8. *Produit de la distillation.* Il contenoit de l'acide acétique, du principe aromatique, et un peu de principe doux. Je le mêlai avec la barite, il n'y eut pas de précipité; je distillai le mélange, l'acide acétique avec la plus grande partie du principe doux restèrent dans la cornue. Le principe aromatique dissous dans beaucoup d'eau, passa dans le récipient. Il avoit une odeur mixte de rance et d'huile essentielle, qui se changea en celle de menthe au bout de plusieurs jours. Il finit par déposer des flocons, et perdre son odeur. Je regarde ce principe comme étant de la nature des huiles volatiles.

9. *Résidu de la distillation.* Il fut concentré dans une capsule, puis traité à plusieurs reprises par l'alcool: je séparai beaucoup de tartrate acidule et de tartrate de potasse; le principe doux fut dissous. Ce principe étoit légèrement coloré en jaune, il retenoit, à ce qu'il m'a paru, un peu de tartrate neutre de potasse. Je ne serois pas éloigné de penser qu'il étoit coloré par une matière étrangère: je me fonde sur ce que j'ai décoloré presque complètement du principe

doux, qui avoit été préparé avec de la litharge et de l'huile d'olive, en le traitant par l'eau de chaux à une douce chaleur et long-temps prolongée. Cette opération, loin de lui avoir fait perdre de sa saveur sucrée, l'avoit au contraire rendue plus agréable.

ARTICLE II.

Examen de la graisse qui avoit été séparée de la potasse par l'acide tartarique (6).

10. Elle étoit légèrement colorée en jaune; elle se fondoit entre le 15 et 16 centigr.; elle pesoit 120 grammes. Je la fondis et je la versai dans un ballon qui contenoit 72 gr. de potasse dissous dans 480 gr. d'eau. La température des matières qui étoit de 30°, s'éleva de trois degrés, et la saponification eut lieu très-promptement. Après vingt-quatre heures, le savon s'étoit séparé d'une liqueur jaunâtre; j'étendis le tout de six litres d'eau, et je l'abandonnai dans un lieu froid; il ne se sépara pendant ce temps que des atomes de matière nacrée; la liqueur filtrée, concentrée, et étendue d'eau, n'en donna pas davantage. Présumant que la quantité d'alcali que j'avois employée, pouvoit s'opposer à la séparation de cette matière, je fis les expériences suivantes.

11. Je décomposai le savon par l'acide tartarique; la graisse qui en provint pesoit près de 120 grammes: elle fut saponifiée par 70 gr. de potasse dissous dans 480 gr. d'eau. Le savon étant fait, je séparai une liqueur jaunâtre qui contenoit la plus grande partie de l'alcali excédant la saponification. Cette liqueur sera examinée plus bas avec toutes

celles qu'on a obtenues des solutions de savon décomposées par l'acide tartarique.

12. Le savon fut délayé dans cinq litres d'eau. Il laissa déposer une quantité notable de matière nacrée, d'où je conclus qu'un excès d'alcali s'étoit opposé à la précipitation de cette matière dans l'opération (10). Quand il eut cessé d'en déposer, je le décomposai. J'obtins 105 grammes d'une graisse qui étoit en partie fluide à 6° centig.; cela me fit soupçonner que ce produit retenoit encore de la margarine, qu'il étoit possible d'en séparer au moyen d'une quantité d'alcali inférieure à celle que j'avois employée (11). En conséquence, je ne mis avec la graisse que 15 grammes de potasse dissous dans 420 gr. d'eau; mais ayant reconnu que l'alcali n'étoit pas suffisant, pour opérer une saponification complète, j'en ajoutai 16 gr. Le savon qui en résulta, fut traité un grand nombre de fois par l'eau, afin de l'épuiser aussi complètement que possible de matière nacrée; ensuite il fut décomposé par l'acide tartarique. J'obtins une *graisse* que je désignerai par l'épithète *de fluide*; j'en exposerai les propriétés, après avoir examiné les liqueurs qui provenoient de la décomposition du savon.

13. Ces liqueurs donnèrent à la distillation du *principe aromatique* et de *l'acide acétique*; le résidu rapproché dans une capsule, se recouvrit de *gouttelettes orangées d'apparence huileuse*. On les enleva au moyen d'une spatule, et on conduisit l'évaporation jusqu'à siccité; on traita la matière évaporée par l'alcool à 40°; par ce moyen on sépara beaucoup de tartrate acidule, et un peu de tartrate neutre. La liqueur fut filtrée et évaporée. Ce qui resta fut repris par

l'alcool. On répéta ce traitement jusqu'à ce qu'on ne séparât plus de tartrate : au dernier on avoit ajouté les *gouttelettes* d'apparence huileuse ; la solution alcoolique qui en provint, laissa, après son évaporation, un résidu coloré qui rougissoit fortement le tournesol et qui avoit une saveur amère ; je le regarde comme étant formé *d'un principe colorant orangé*, d'une *graisse fluide à la température ordinaire*, d'*acide tartarique* et de *potasse*. Cette combinaison étoit très-soluble dans l'alcool ; l'eau qu'on ajoutoit à la solution, en affoiblissant l'action que les principes qu'elle pouvoit dissoudre exerçoient sur les autres, y faisoit un léger trouble ; elle étoit très-soluble dans la potasse, et formoit une sorte de savon coloré qui étoit très-amer : un composé analogue m'a paru se produire, lorsqu'on la faisoit bouillir avec un peu de carbonate de barite, ou de chaux ; ces bases en saturant l'acide faisoient prédominer la potasse. Je n'ai pu multiplier mes recherches sur cette combinaison, parce que je n'en ai jamais eu plus d'un gramme ; cependant j'aurois désiré le faire, parce que je crois avoir observé dans l'analyse de plusieurs résines, des combinaisons de corps gras, de principes colorans, et d'acide, assez semblables à celles que je viens de décrire. Quelques-unes d'entre elles avoient la propriété de précipiter la gélatine.

ARTICLE III.

Examen de la graisse fluide.

14. Elle avoit une odeur et une saveur rances, une pesanteur spécifique, à la température de 19° centig., de 898,

celle de l'eau étant 1000. Elle se congeloit entre le 7 et le 5° en aiguilles blanches; tant qu'elle étoit liquide elle avoit une légère couleur jaune, semblable à celle de certaines huiles d'olive. Plusieurs expériences et considérations m'ayant conduit à penser que les huiles fixes et volatiles, le plus grand nombre des résines, sont des corps naturellement incolores, qui doivent les couleurs sous lesquelles ils s'offrent à nous, à des principes colorans qui leur sont combinés, je voulus savoir si la graisse fluide n'étoit pas dans ce cas, et si en la présentant à l'eau dans un grand état de division, je ne parviendrois pas à lui enlever sa couleur; en conséquence, je la traitai de la manière suivante.

15. J'ai dissous la graisse fluide dans douze fois son poids d'alcool d'une pesanteur de 0,822 (1); et je mêlai la solution à un litre d'eau. J'agitai pendant plusieurs minutes, la graisse fluide se sépara; je la décantai au moyen d'une petite pipette. L'eau étoit légèrement laiteuse; je la fis bouillir avec du carbonate de barite, ensuite je la fis évaporer à siccité. Ce qui resta fut traité par l'eau. Ce liquide se colora en jaune; il acquit une légère acidité, et une saveur amère. Il contenoit un atome de barite, de l'acide acétique, un principe colorant jaune, et un peu d'huile. Ce résultat, en appuyant ma conjecture sur la cause de la coloration de la graisse fluide, ne la mettoit pas hors de tout doute, car la

(1) La graisse fluide se dissout dans l'alcool en toutes proportions. Quand la dissolution est faite à parties égales, et, à plus forte raison, quand elle contient une plus grande quantité de graisse fluide, on peut la mêler à l'eau, sans que l'alcool s'en sépare.

graisse qui avoit été séparée de l'alcool étoit très-sensiblement colorée; il me parut alors que si je combinóis le principe colorant et la graisse fluide à une même base, je pourrois assez diminuer l'affinité mutuelle de ces corps, pour arriver à isoler l'un de l'autre au moyen de la différence de solubilité des deux combinaisons. C'est dans cette vue que j'ai employé le carbonate de barite.

16. Je mis de l'eau dans une capsule, j'y ajoutai deux parties de carbonate de barite, et une de graisse fluide. Je fis chauffer; quoique la température ne fût pas à 100°, il y eut une ébullition qui étoit due à de l'acide carbonique. La graisse perdit sa liquidité, elle s'épaissit et se prit en masse visqueuse jaunâtre. Je délayai le tout dans l'eau, et je le fis bouillir à plusieurs reprises; la liqueur devint jaune et la masse acquit la mollesse de la térébenthine cuite. L'eau fut filtrée et évaporée; elle contenoit un peu de barite, et de l'acide acétique, ainsi qu'un principe colorant jaune, et un peu de graisse qui étoient semblables aux corps obtenus dans l'expérience précédente (15).

17. La matière qui avoit été lavée à l'eau, fut séchée au soleil, puis traitée un grand nombre de fois par l'alcool bouillant. Les lavages filtrés à chaud, déposèrent par le refroidissement une substance blanche grenue, qui me parut être la combinaison de la graisse fluide pure ou presque pure avec la barite. J'y reviendrai dans un moment. Les lavages furent filtrés au bout de dix jours, puis distillés. On obtint un résidu de *graisse fluide*, qui étoit légèrement coloré. Quant à la matière qui n'avoit pas été dissoute par l'alcool bouillant, c'étoit une combinaison de graisse fluide et de

barite retenant beaucoup de carbonate. Il étoit coloré en jaune.

18. Il suit de ce qui précède, 1^o. que quand on fait chauffer de la graisse fluide avec du carbonate de barite, il y a dégagement d'acide carbonique et combinaison de la graisse fluide avec la barite; 2^o. que quand on traite cette combinaison par l'alcool bouillant, on dissout un savon avec excès de graisse fluide, et que par le refroidissement on obtient un savon neutre qui se dépose, et de la graisse fluide en dissolution retenant un atome de savon neutre; 3^o. que le principe colorant jaune se retrouve en partie dans cette graisse fluide, et en partie dans le résidu qui n'a pas été dissous par l'alcool.

19. Le savon de barite étoit blanc; lorsqu'on le chauffoit dans l'alcool il se ramollissoit, et conservoit sa blancheur; il s'y dissolvoit un peu. Par le refroidissement la solution se troubloit et en laissoit déposer la plus grande partie. Elle ne changeoit pas la teinture de tournesol, même quand elle étoit bouillante. Les acides sulfurique, tartarique, acétique, etc., séparèrent de ce savon une graisse incolore. Pour obtenir celle-ci à l'état de pureté, il falloit déterminer la proportion des élémens du savon, afin de n'employer que la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser la base. Je fis cette détermination ainsi qu'il suit.

20. Je mis 2 grammes de savon récemment déposé de l'alcool, ce qui avoit été exposé pendant plusieurs heures à un soleil ardent, dans un petit creuset de platine taré; je les chauffai graduellement jusqu'au rouge; ils se fondirent en dégageant une odeur d'huile empyreumatique. Le résidu

étoit légèrement brun. Il pesoit 0^{gr},565; c'étoit du carbonate de barite retenant un atome de charbon. On le combina à l'acide sulfurique, et on obtint 0^{gr},670 de sulfate, qui représente 0^{gr},449 de barite, par conséquent le savon étoit composé de

| | | |
|-------------------------|-----------------|-----------|
| Graisse fluide. | 77,55 | 100 |
| Barite. | 22,45 | 28,95 (1) |
| | 100,00 | 128,95 |

21. Cette connoissance acquise, je mis 4 gr. de ce savon dans 50 d'eau qui tenoit 0^{gr},581 d'acide sulfurique concentré. Je fis digérer le mélange à une douce chaleur pendant plusieurs heures, la graisse fluide finit par se déposer avec le sulfate de barite. Je versai le tout sur un filtre, l'eau qui passa étoit limpide, elle ne contenoit pas un atome d'acide sulfurique, cependant elle rougissoit très-légèrement le tournesol, elle tenoit un atome de graisse; le résidu de son évaporation donna 0^{gr},01 de cendre blanche qui ne faisoit pas d'effervescence avec l'acide sulfurique, et qui ne s'y dissolvoit pas. Quand la matière restée sur un filtre fut bien égouttée, on la traita par l'alcool bouillant, afin d'en séparer la graisse fluide. Le sulfate de barite lavé et chauffé au rouge pesoit 1^{gr},29, conséquemment il étoit resté 0^{gr},033 de barite en combinaison avec l'huile, et cela parce que l'acide sulfurique employé avoit été en trop petite quantité. L'alcool ayant laissé déposer une matière blanche qui étoit une com-

(1) Au lieu de cette proportion, une nouvelle expérience m'a donné celle de

| | |
|-------------------------|-------|
| Graisse fluide. | 100 |
| Barite. | 26,97 |

binaison de graisse et de barite, fut filtré, puis évaporé; sur la fin de l'évaporation, on ajouta un peu d'eau, ensuite on décanta la graisse fluide, et on la filtra.

22. Cette graisse fut distillée dans une petite cornue; elle donna une huile presque incolore: ensuite elle bouillit, se colora, et dégagea une huile citrine, puis un peu d'huile brune, et du gaz acide carbonique et hydrogène carburé; il ne resta dans la cornue qu'un atome de charbon qui contenoit de la barite. Les produits liquides étoient très-acides, ils furent lavés à l'eau bouillante. Le lavage fut distillé; le produit contenoit de l'acide acétique, le résidu précipitoit légèrement l'acétate de plomb, il m'a paru contenir un peu d'acide sébacique. On ne trouva pas un atome de soufre dans tous ces produits.

23. La graisse fluide qui avoit été séparée de la barite différoit à plusieurs égards de celle qu'on avoit obtenue en distillant l'alcool qui avoit bouilli sur le savon de barite (17) exposé pendant douze heures dans une capsule, elle se recouvrit de grumeaux mous; quand elle eut été filtrée, elle étoit parfaitement limpide; mais ayant été abandonnée pendant trois jours à elle-même à la température de 15 centig., elle devint opaque, et enfin à 10° elle se congela. La seconde graisse fluide placée dans les mêmes circonstances ne présenta de matière solide qu'au bout de deux mois.

24. Toutes les deux rougissoient le tournesol avec une grande force. Elles ne devoient pas cette propriété à un corps étranger, car celle qui avoit été obtenue à l'aide de l'acide sulfurique, ne pouvoit retenir de ce dernier en combinaison, puisqu'elle n'avoit pas donné de soufre dans les

produits de sa distillation, et que tout l'acide sulfurique qu'on avoit mis en expérience, avoit été retrouvé dans le sulfate de barite. La seconde, qui avoit été dans l'origine séparée de la potasse par l'acide tartarique, étoit dans le même cas, car elle avoit été chauffée sur le carbonate de barite qui est décomposé par l'acide tartarique, ensuite elle avoit été dissoute avec beaucoup de savon de barite; or, comme celui-ci est décomposé par l'acide tartarique, il est évident que s'il y en eut eu un excès dans l'alcool, il auroit été bientôt neutralisé par la barite d'une certaine quantité de savon et auroit mis une quantité correspondante de graisse fluide en liberté. *Il suit de là que la graisse fluide a, comme la margarine, la propriété de rougir le tournesol.*

25. La graisse fluide me paroît être susceptible de former deux combinaisons avec la potasse : la première au minimum d'alcali, que j'appellerai *sur-savon* de graisse fluide, est gélatineuse et insoluble dans l'eau; la seconde, qui est le savon neutre, s'y dissout, mais il m'a semblé qu'elle se décomposoit en potasse et en combinaison au minimum d'alcali lorsqu'on l'étendoit dans une grande masse d'eau. Les faits que je vais exposer conduisent à cette manière de voir.

26. La graisse fluide s'unit avec la plus grande facilité à la potasse, quand toutefois cet alcali est uni à une petite quantité d'eau. Il en résulte un savon mou, qui est blanc. Pour dissoudre à chaud 100 parties de graisse fluide, il faut environ 25 parties de potasse à l'alcool (1) dissoutes dans

(1) Cette potasse contenoit environ 18,5 d'alcali caustique. Je crois donc que la graisse fluide se combine à la potasse dans un rapport qui s'approche beaucoup de celui de la margarine.

510 parties d'eau. Ce savon est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Il est décomposé par les acides, même par le carbonique; mais pour que ce dernier agisse, il faut que le savon soit dans l'eau et que la température à laquelle on opère soit basse.

27. Pour préparer le sur-savon, je mis 100 parties de graisse fluide avec 400 d'eau qui tenoit 12,5 de potasse en dissolution. Je fis digérer pendant plusieurs heures à une douce chaleur, la combinaison s'opéra avec la plus grande facilité. Je fis concentrer la liqueur, et par le refroidissement j'obtins une matière parfaitement homogène, que je délayai dans 1000 parties d'eau. La gelée ne fut pas dissoute. Mais il ne se sépara pas un atome de graisse fluide. La liqueur étoit alcaline au goût et aux réactifs. Je l'abandonnai à elle-même pendant quelque temps. Puis je la décantai de dessus un dépôt blanc, et je la filtrai. La filtration exigea plusieurs mois pour se faire, et encore la liqueur qui passa au travers du papier étoit-elle fort laiteuse. Enfin on obtint une masse gélatineuse, insoluble dans l'eau, mais qui s'y délayoit aisément. Je préparai également le sur-savon en mettant dans un volume déterminé de dissolution de savon, une quantité de graisse fluide provenant d'un volume égal de dissolution qui avoit été décomposé par un acide foible. La combinaison se fit promptement, et le résultat fut le même que le précédent. Cette expérience fait concevoir comment le savon peut dégraisser les étoffes.

28. L'eau me paroît exercer sur le savon de graisse fluide, la même action que sur celui de margarine, c'est-à-dire qu'elle le réduit en potasse, et en sur-savon, avec cette

différence cependant qu'il faut une plus grande masse de liquide et plus de temps, parce que le sur-savon n'a pas la même cohésion que la matière nacrée. C'est ce que les observations suivantes démontrent.

1^{re}. *Observation.* Je mis dans beaucoup d'eau une solution de savon. Celui-ci avoit été préparé avec la graisse fluide obtenue du savon de barite. Il ne se produisit qu'un léger trouble au moment du mélange; mais au bout de plusieurs mois, il s'étoit déposé une assez grande quantité de sur-savon. La liqueur fut filtrée. Le sur-savon étoit insoluble dans l'eau, et assez soluble dans l'alcool; la solution rougissoit fortement le tournesol. Traité par l'acide muriatique, il donna de la potasse, et une graisse fluide absolument incolore, qui étoit limpide comme de l'eau à 12°, et concrète à 10. La liqueur d'où le sur-savon avoit été séparé, étoit un peu laiteuse, quoiqu'elle eut filtré très-lentement: elle contenoit une quantité notable d'alcali, et très-peu de matière grasse, comparativement à celle qui s'étoit déposée à l'état de sur-savon. Elle fut neutralisée par l'acide muriatique, on obtint des gouttelettes d'une huile jaune qui restoit fluide à zéro, et une substance floconneuse qui m'a paru de nature grasse et qui n'est pas devenue fluide à la température de 100°. Si ces deux matières ne sont pas accidentelles (il ne seroit pas impossible que la dernière eût été enlevée au papier à filtrer), il faut conclure, ou qu'elles faisoient parties constituantes de la graisse fluide qui s'est combinée à la barite (17), ou que la graisse fluide combinée à la potasse a éprouvé une altération par son contact avec l'air.

2^e. *Observation.* Si l'on prend du sur-savon, et si on le

dissout dans l'alcool, on obtient une solution qui rougit fortement cette matière colorante, parce que le sur-savon lui enlève son alcali; mais si l'on ajoute de l'eau, la couleur bleue reparoît. Il faut donc que l'alcali que le tournesol avoit perdu, s'y recombine de nouveau. Comme la couleur bleue reparoît instantanément par le contact de l'eau, et que le dépôt du sur-savon ne se fait que lentement, il faut en conclure que l'alcali du tournesol, quoique rentré en combinaison avec ce dernier, agit encore sur le sur-savon. Ce dernier résultat fait concevoir la difficulté qu'on éprouve à séparer par la filtration du sur-savon délayé dans du savon ou une eau alcalisée.

29. Je ne rapporterai pas ici plusieurs observations que j'ai faites sur des cristaux obtenus de la solution alcoolique du sur-savon, parce que je n'ai pu les répéter faute de matière et à cause de la difficulté qu'on a de se procurer de la graisse fluide, car l'analyse du savon de graisse de porc est une des plus longues que je connoisse, celle que je viens de présenter à la Classe m'a occupé pendant dix-huit mois. Au reste, je compte revenir sur cette matière lorsque je traiterai des savons d'huile végétale. J'ai observé que l'huile d'olive qui avoit été saponifiée, avoit la plus grande analogie avec la graisse fluide; en effet, elle s'est comportée de la même manière quand je l'ai traitée par le carbonate de barite; elle m'a donné avec cette base un savon semblable à celui dont j'ai parlé (19). Ces rapports entre des corps d'origine si différente, sont sans doute dignes d'être remarqués, et il n'est pas douteux qu'ils en feront découvrir d'autres dans les matières qui leur ont donné naissance.

30. On voit par ce qui précède que la graisse fluide a plusieurs points de ressemblance avec la margarine, et que les détails dans lesquels je suis entré sur celle-ci, doivent singulièrement faciliter l'étude de la première. En effet, la graisse fluide est extrêmement soluble dans l'alcool; elle forme deux combinaisons avec la potasse : celle qui est au minimum d'alcali ou le sur-savon est insoluble dans l'eau, et rougit le tournesol, ainsi que le fait la matière nacrée; celle qui est saturée de potasse ne diffère du savon de margarine qu'en ce que l'eau exerce dessus une action plus forte, car celui-ci agité avec un peu d'eau froide absorbe ce liquide et devient mucilagineux. Agité avec une grande masse, il se réduit en matière nacrée et en potasse, et il ne peut être dissous que quand l'eau est à une température voisine de l'ébullition; le savon de graisse fluide est au contraire soluble dans une certaine quantité d'eau froide, et s'il est décomposé par une plus grande, l'alcali, mis à nu, exerce encore sur le sur-savon une action assez forte qui s'oppose à sa précipitation.

31. Des faits rapportés dans ce Mémoire et dans celui qui l'a précédé, il suit : que quand on a saponifié de la graisse de porc par la potasse à l'alcool, on obtient une masse savonneuse qui n'est pas un simple composé binaire, ainsi qu'on l'a généralement pensé, mais qui est formée, 1^o. de margarine, 2^o. de graisse fluide, 3^o. d'une huile volatile, 4^o. d'un principe colorant orangé. Ces corps sont saturés par la potasse; les deux premiers y sont dans une proportion considérable relativement aux derniers, ce sont donc eux qui paroissent essentiellement constituer le savon de

graisse. L'eau mère qui reste après la saponification, contient 1^o. *du principe doux des huiles*, 2^o. *des atomes d'acide acétique*, 3^o. *du principe colorant orangé*.

32. Essayons maintenant de nous rendre compte des propriétés du savon, et, en même temps, des procédés employés pour en faire l'analyse.

33. Lorsqu'on le délaie dans l'eau, une partie du savon de margarine est seulement décomposée en matière nacrée qui se dépose et en alcali qui reste dans la liqueur. Cette décomposition ne s'opérant que lentement, et le savon de margarine se décomposant en totalité et en assez peu de temps lorsqu'il est pur, il faut en conclure que le savon de graisse fluide exerce sur celui de margarine une action qui s'oppose à sa décomposition; mais à cette cause il faut en ajouter une seconde, c'est la potasse provenant de la partie du savon de margarine qui a été décomposée; car s'il est vrai que ce savon ne soit pas sensiblement soluble dans un excès d'alcali, lorsqu'il est à l'état de pureté, il est certain qu'un excès de potasse met obstacle à sa réduction en matière nacrée, lorsqu'il est uni au savon de graisse fluide (10). On peut donc dire, en se résumant, que quand on traite du savon de graisse de porc et de potasse par l'eau, il arrive un moment où la décomposition du savon de margarine est balancée par l'action qu'exerce dessus et le savon de graisse fluide et l'alcali qui a été mis à nu. Cette décomposition s'opérant en vertu de l'insolubilité de la matière nacrée et de l'affinité de la potasse pour l'eau, il est évident qu'on la facilite en favorisant la précipitation de la matière nacrée par le froid et en présentant au savon une grande masse d'eau,

qui en attirant la potasse diminue sa force dissolvante ; enfin quand l'alcali est devenu trop prédominant, on sent la nécessité de le neutraliser par un acide.

33. S'il y a réellement une affinité entre les deux savons, il semble qu'il doit être extrêmement difficile, au moins dans un espace de temps limité, de décomposer en totalité le savon de margarine. Conséquemment il n'est pas impossible que la graisse fluide obtenue dans l'opération dont j'ai parlé au n^o. 12, retint de cette substance ; mais en la traitant par le carbonate de barite (16 et 17), il est possible qu'on ait séparé la dernière qui forme avec la barite une combinaison peu soluble.

34. On a attribué la propriété qu'ont les savons d'enlever les matières grasses de dessus les étoffes, à l'alcali qu'ils contiennent ; mais j'avoue que, jusqu'à ces dernières années, je concevois difficilement comment un savon dont la base paroissoit avoir été saturée d'un corps gras, avoit la faculté d'en dissoudre de nouveau. Pour peu qu'on réfléchisse aux faits que j'ai exposés dans ce Mémoire et le précédent, on expliquera facilement cette propriété que possède à un haut degré le savon de graisse de porc et de potasse : en effet, lorsqu'on dissout ce dernier dans l'eau, de l'alcali devenu libre par la décomposition du savon de margarine acquiert la propriété d'agir sur les matières grasses. Il peut en être de même du savon de graisse fluide, si toutefois il est étendu d'une quantité d'eau suffisante. Cependant je crois que sa principale action est de réduire les matières grasses en sur-savon, en leur cédant une portion de son alcali, et en passant

lui-même à cet état (1). A la vérité les nouvelles combinaisons qui se forment sont insolubles dans l'eau, mais comme elles s'y délaient bien, on conçoit comment le frottement les sépare facilement de l'étoffe. Ce qui doit encore faciliter ce résultat, c'est l'affinité mutuelle des différens savons, ainsi que celle du savon qui n'a pas été décomposé.

34. Le savon de soude et de graisse de porc contient, comme celui dont j'ai parlé, les deux espèces de savons, mais il faut une beaucoup plus grande quantité d'eau pour décomposer le savon de margarine à base de soude que celui à base de potasse. Cela prouve que, relativement à l'eau, l'affinité du corps gras pour le premier de ces alcalis est plus grande que pour le second, que conséquemment le savon de potasse doit être plus caustique que celui de soude. Dans la suite je reviendrai plus particulièrement sur cette sorte de savon, ainsi que sur ceux que la margarine et la graisse fluide forment avec les différentes bases salifiables, je considérerai ces combinaisons d'après la proportion de leurs principes et je les mettrai en parallèle avec les sels.

(1) En supposant toutefois que l'alcali qui excède la composition du sur-savon, ait eu le temps d'opérer la saponification des matières grasses avec lesquelles il est en contact. Cette supposition est nécessaire, parce que je me suis assuré que les savons, ainsi que les alcalis foibles, peuvent nettoyer une étoffe sans saponifier la graisse dont elle est imprégnée. Je reviendrai sur ce sujet dans un Mémoire particulier.

[The text in this block is extremely faint and illegible, appearing as a series of horizontal lines.]

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur les Corps gras , et particulièrement sur leurs combinaisons avec les Alcalis.

PAR M. CHEVREUL.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Présenté à la première Classe de l'Institut, le 4 avril 1814.

De la Saponification de la graisse de porc, et de sa composition.

1. **J'**ai démontré que quand on saponifioit la graisse de porc par la potasse, on obtenoit premièrement une masse savoneuse formée de margarine, de graisse fluide, d'huile volatile, et d'un principe orangé; deuxièmement une eau-mère contenant du principe doux des huiles, de l'acétate et du sous-carbonate de potasse. Je me propose maintenant de rechercher si ces corps sont des produits essentiels de la saponification, et s'ils existent tout formés dans la graisse. La solution de ces questions est faite pour intéresser, puisqu'elle conduit à la théorie de la saponification et à la connoissance de la composition de la graisse qui joue un rôle si important dans l'économie animale et qui jusqu'à ce jour n'a donné lieu à aucune recherche analytique.

§ Ier.

L'acide acétique est-il un résultat essentiel de la Saponification? En est-il de même de l'acide carbonique?

2. Des expériences que je rapporterai dans un autre Mémoire m'ayant prouvé qu'un alcool qui n'avoit aucune action sur les réactifs colorés, pouvoit contenir de l'acide acétique quoiqu'il eût été rectifié sur la magnésie et la barite et qu'il leur en eût cédé une quantité notable, je soupçonnai que l'acide acétique obtenu du savon (1) pouvoit provenir de la potasse à l'alcool dont on s'étoit servi pour saponifier la graisse. Afin de savoir si ce soupçon étoit fondé, je saponifiai 190 grammes de graisse de porc avec la potasse à la chaux. Je décomposai le savon par l'acide tartarique, et je distillai le liquide aqueux qui en provint. Le produit de la distillation, neutralisé par la barite, donna un centigramme d'acétate sec. La même graisse saponifiée par la même quantité de potasse à l'alcool, donna 0^{gr},15 d'acétate. D'après ces expériences, je conclus que la plus grande partie de l'acide acétique retiré du savon dans l'analyse décrite précédemment, provenoit de la potasse à l'alcool (2); quant à l'autre partie, si elle n'étoit pas un produit de la saponification, elle existoit dans la graisse avant l'opération; et ce qui appuie cette opinion, c'est que le savon de graisse du commerce donne plus d'acide acétique que celui qui a été préparé avec

(1) Voyez le second Mémoire.

(2) Il y a des potasses à l'alcool qui ne contiennent pas d'acide acétique, soit que l'alcool avec lequel elles ont été préparées n'en contient pas ou que très-peu, soit que la chaleur à laquelle elles ont été exposées ait suffi pour le décomposer.

des matières purifiées, et je dois ajouter qu'il s'en développe lorsque le savon devient rance, par son exposition à l'air et à la lumière.

3. Pour résoudre la seconde question, je pris une cloche de 3 centimètres de diamètre, et de 3 décimètres de longueur; je la renversai et j'y mis du mercure chaud à 28 centigrades, jusqu'à ce qu'il restât un espace suffisant pour contenir exactement 16,5^{gr} de graisse fondue. Quand cette substance eut été introduite dans la cloche, je fermai celle-ci avec un obturateur de verre, et je la renversai sur la cuve à mercure, ensuite je fis dissoudre 21 grammes de potasse à l'alcool dans 66 grammes d'eau, je pris 2 volumes égaux de cette solution, j'en fis passer un dans la cloche, et l'autre dans une seconde cloche qui étoit remplie de mercure. J'exposai la première devant la porte d'un fourneau allumé, pendant 30 heures, j'agitai les matières de temps en temps, et j'observai qu'il se dégagait des bulles de gaz qui se rassemblèrent dans la partie supérieure du vaisseau. Lorsque la saponification fut achevée, j'introduisis dans la cloche qui contenoit la potasse une mesure d'acide muriatique concentré, qui étoit un peu plus que suffisante pour neutraliser l'alcali. Il se dégagait 30 centimètres cubes de gaz acide carbonique. Ayant ainsi reconnu la quantité de cet acide contenue dans la potasse qui avoit servi à la saponification, je fis passer l'eau-mère du savon dans une cloche plus grande que celle qui le contenoit, parce que je craignois que celle-ci ne fût trop petite pour recevoir tout l'acide carbonique qui pouvoit avoir été produit. Cela étant fait, je décomposai le savon par une mesure d'acide muriatique égale à celle

qui avoit été employée dans l'expérience précédente. La décomposition fut très-longue, à cause du peu de contact de l'acide avec le savon. Enfin, quand elle fut achevée, on réunit ses produits à l'eau-mère, on sépara le gaz qui s'étoit dégagé et on l'analysa par la potasse. Il fut trouvé contenir 31 centimètres cubes de gaz acide carbonique et 5,57 centimètres d'un gaz qui avoit les propriétés de l'azote, car il étoit impropre à la combustion, non inflammable, et insoluble dans l'eau et la potasse. Je crois qu'on peut conclure de cette expérience qu'il ne se produit pas de quantité notable d'acide carbonique dans la saponification de la graisse de porc.

§ II.

Le Gaz oxigène est-il nécessaire à la Saponification ?

4. Quoique cette question soit presque complètement résolue par l'expérience précédente, cependant je crois devoir en rapporter une seconde qui a été faite avec beaucoup de soin, et qui complète ce que l'autre peut laisser à désirer sous le rapport qui nous occupe maintenant. Avec les précautions indiquées plus haut, je mis dans une cloche de 3 décilitres de capacité, contenant déjà du mercure, 50 gram. de graisse qui avoit été tenue quelque temps en fusion, je renversai la cloche dans un bain de mercure. Je fis bouillir ensuite 250 grammes d'eau : quand il y en eut environ 100 grammes de vaporisés, je la laissai refroidir sur le mercure sans le contact de l'air, j'y fis dissoudre 30 grammes de potasse à l'alcool, et je fis passer la solution dans la cloche qui contenoit la graisse. Les matières furent exposées entre deux

fourneaux allumés pendant trois jours. La graisse devint d'abord opaque et gélatineuse, elle ressembloit à de l'huile d'olive congelée. La masse gélatineuse augmenta peu à peu et en même temps perdit de son opacité. Pendant l'acte de la combinaison, il ne se dégagait que quelques bulles de gaz. Quand l'opération parut achevée, on abandonna les matières à elles-mêmes. Au bout de quinze jours, il s'étoit formé des cristaux étoilés dans la masse gélatineuse, le nombre en augmenta peu à peu dans une proportion si grande que le savon sembloit en être entièrement formé : ces cristaux étoient de *la matière nacrée* (1). Après trois mois on fit chauffer la masse savonneuse, et on en fit passer les deux tiers dans une cloche de 4 décilitres pleine de mercure. On décomposa ensuite les deux portions de savon par l'acide muriatique, et on réunit les gaz qui en provinrent. Ces derniers privés de leur acide carbonique furent réduits à 3,80 centimètres cubes de gaz azote. Il suit de cette expérience, 1^o. que la saponification a lieu sans le contact du gaz oxygène; 2^o. que la matière nacrée peut se séparer spontanément du savon sans le concours d'autres corps que ceux qui ont servi à la saponification : la seule condition nécessaire pour que cette séparation ait lieu, c'est qu'on ait employé assez d'eau pour rendre le savon gélatineux et diminuer par là l'affinité de la potasse pour la matière nacrée; 3^o. que le gaz azote qui se dégage, lorsque la potasse réagit sur la graisse, pa-

(1) J'ai observé qu'ils étoient redissous par le savon, lorsque la température de l'atmosphère augmentoit, et qu'ils reparoissoient lorsque la température s'abaissoit.

roît accidentel; puisque dans la seconde expérience où l'on avoit pris plus de précautions que dans la première, pour expulser tout l'air des corps mis en contact, on a obtenu une quantité de gaz qui étoit bien loin d'être proportionnelle à la quantité obtenue dans celle-ci.

4 bis. De ce que j'ai dit qu'il y a eu un peu d'air présent dans les opérations que je viens de décrire (3 et 4), et que l'azote de cet air paroissoit avoir été séparé de l'oxygène, on en pourroit peut-être conclure que ce principe est nécessaire pour que la saponification se fasse; mais est-il vraisemblable qu'une si petite quantité ait quelque influence? et les deux expériences ayant donné des savons également bien faits, ne seroit-il pas absurde de croire que deux quantités très-différentes d'oxygène eussent produit le même résultat? Je pense que l'oxygène qui a été absorbé s'est porté sur une fraction de graisse. Lorsque je traiterai de la rancidité des corps gras, je donnerai plus de développement à cette considération.

§ III.

La graisse qui a été saponifiée diffère-t-elle de celle qui ne l'a pas été?

5. Nous avons démontré qu'il ne se forme pas, ou que très-peu, d'acide acétique et d'acide carbonique, lorsque la graisse s'unit à la potasse, et que le contact du gaz oxygène n'est pas nécessaire pour que l'union ait lieu: mais nous n'en sommes guères plus avancés sur la théorie de la saponification; en effet, ces résultats sont absolument négatifs pour le fond de la question que nous nous sommes proposés

de résoudre au commencement de ce Mémoire, puisqu'ils ne suffisent pas pour autoriser à conclure que les corps retirés du savon sont les principes constituans de la graisse, ou qu'ils sont les produits d'une décomposition de cette substance opérée par la potasse. Nous avons pensé, d'après cela, qu'un examen comparatif de la graisse saponifiée avec celle qui ne l'a pas été, donneroit des indications plus satisfaisantes.

ARTICLE I^{er}.*Examen de la graisse de porc.*

6. Elle est blanche; l'odeur en est très-foible lorsqu'elle est solide; mais quand elle est en contact avec de l'eau qui bout, elle répand une odeur fade et très-désagréable.

7. Lorsqu'on l'a fondue dans une cloche allongée à une chaleur de 50°, et qu'on y a plongé un thermomètre, on observe que le mercure descend à 25,93 centig., et qu'il y reste stationnaire pendant quelques instans. Si, lorsque la graisse est en grande partie solidifiée, on agite le thermomètre, le mercure remonte à 27°.

8. La graisse n'est guères soluble dans l'alcool, car 100 grammes de ce liquide, d'une densité de 0,816, n'ont pu dissoudre que 2^{gr},80 de graisse à la température de l'ébullition.

9. La graisse n'a aucune action sur le tournesol, lorsqu'elle est pure et qu'elle provient d'un animal en parfaite santé. Je m'en suis assuré en plongeant des papiers de tournesol dans la graisse fondue, et en mettant un peu d'extrait de

tournesol dans une solution alcoolique de cette substance; au bout d'un mois, la couleur bleue qui étoit assez légère, n'étoit pas sensiblement changée.

10. 21^{gr},5 de graisse qui avoient été aussi-bien privés d'eau qu'il est possible, par une fusion prolongée, furent saponifiés par 13 gr. de potasse à l'alcool dissous dans 87 grammes d'eau. On fit l'opération dans une capsule de platine à une température de 60 à 70°, et on prit toutes les précautions nécessaires pour ne rien perdre. Après une digestion de quarante-huit heures, on obtint un savon d'un beau blanc; on le délaya dans l'eau et on le décomposa par l'acide muriatique dans la capsule même où il avoit été formé. Quand la graisse se fut figée, on décanta la partie aqueuse qui contenoit le principe doux et beaucoup de muriate de potasse, on lava ensuite la graisse saponifiée, en la tenant quelque temps fondue dans l'eau distillée. Cette graisse, bien égouttée et privée de la plus grande partie de son eau, ne pesoit plus que 20^{gr},55. Les 21^{gr},5 de graisse avoient donc perdu par la saponification 0,95 de matière soluble dans l'eau. 100 grammes de graisse auroient donc perdu 4^{gr},42. La graisse demande plusieurs heures pour être saponifiée, quand même la température est élevée; cela seul semble prouver qu'elle ne s'unit pas à la potasse dans l'état où nous la connoissons. On observe aussi que quand il y a une très-grande quantité d'eau, la saponification est plus difficile, que quand il n'y a que celle qui est nécessaire. Cet effet est dû à l'action de l'eau sur la potasse, et c'est par une suite de cette action que l'eau décompose les savons en sur-savon (1).

(1) J'appelle sur-savon celui qui contient un excès de substance grasse.

Cette décomposition explique pourquoi le savon qui est fait avec peu d'eau (1), est beaucoup plus solide que celui qui est fait avec une plus grande quantité, car l'excès d'eau que retient ce dernier, exerce sur la potasse une action opposée à celle du corps gras; par là l'eau tend à mettre à nu une portion d'alcali.

ARTICLE II.

Examen de la graisse de porc saponifiée.

11. Elle avoit une très-légère couleur citrine, une odeur et une saveur rances. Le contact de l'air n'avoit pas développé ces propriétés, car on les observe dans la graisse qui provient du savon fait dans le vide. La graisse saponifiée étoit demi-transparente et formée de petites aiguilles.

12. A 50 degrés elle étoit parfaitement limpide; un thermomètre qu'on y plongea descendit jusqu'à 40 et même 39°; par l'agitation, il remonta à 40,5 où il resta stationnaire; la graisse se figea. On voit d'après cela que la différence de fusibilité qui existe entre la graisse ordinaire et celle qui a été saponifiée est de 13° environ.

13. La graisse qui a été saponifiée une fois a subi tout le changement qu'elle est susceptible d'éprouver de la part de l'alcali. C'est ce dont on peut s'assurer en combinant plusieurs fois de suite à de la potasse de la graisse qui a été saponifiée.

(1) Tel est celui qu'on forme avec 100 parties de graisse et 60 parties de potasse dissoute dans 100 parties d'eau.

14. La graisse saponifiée est extrêmement soluble dans l'alcool, car 100 parties de ce dernier en ont dissous 200 parties de la seconde, et cela à une température de 50° à 60°. Je crois que l'alcool bouillant peut en dissoudre en toutes proportions.

15. La graisse saponifiée rougit le tournesol avec la plus grande force, et cela explique la facilité avec laquelle elle se combine à la potasse; en effet, si l'on met les matières en contact, à la température de 19° par exemple, elles s'unissent, et le thermomètre monte à 21°.

16. On voit par ce qui précède que la graisse saponifiée diffère de la graisse naturelle par une odeur et une saveur rances, par moins de fusibilité et par une affinité beaucoup plus grande pour l'alcool et les bases salifiables. La graisse saponifiée est certainement formée de margarine et de graisse fluide, car la graisse reçoit d'une seule saponification toute la modification que la potasse peut lui faire éprouver; en second lieu la séparation de la matière nacrée du savon formé sans le contact de l'air, qui est déterminée par la seule force de cohésion, appuie ce que nous avançons, et enfin ce qui le prouve, c'est que 1°. si l'on prend deux portions égales de savon, et si l'on décompose l'une à l'état solide par l'acide tartarique, et que l'on ne décompose l'autre par le même acide qu'après l'avoir délayée dans l'eau, et avoir acquis par la matière nacrée qui s'en est séparée, la conviction de l'existence de la margarine, on trouvera les graisses des deux portions de savon absolument semblables. 2°. Si après avoir dissous la graisse saponifiée dans son poids d'alcool bouillant, on fait macérer à plusieurs reprises

dans l'alcool froid, la masse qui est devenue concrète par le refroidissement, on obtient un premier lavage jaune qui laisse déposer, quand on le mêle à l'eau, une graisse qui se fond à 25°, un second qui contient une graisse un peu moins colorée, fusible à 27°; enfin un troisième qui en contient une fusible à 32° : il reste une substance blanche fusible à 51,05, qui ressemble beaucoup par son aspect nacré à la margarine. Les trois premières graisses sont des combinaisons de graisse fluide avec un peu de margarine, la substance blanche est une combinaison de margarine avec un peu de graisse fluide. Je n'ai pas fait d'essais ultérieurs pour savoir s'il seroit possible d'obtenir l'une et l'autre matière à l'état d'isolement.

17. Le peu de rapport qu'il y a entre la graisse saponifiée et la graisse naturelle semble indiquer que celle-ci éprouve une altération par le contact de la potasse; autrement, il faudroit admettre que la graisse est formée de margarine, de graisse fluide, d'un principe colorant, d'un principe odorant, et enfin de principe doux; que l'union de ces corps est telle que ce dernier, qui est très-soluble dans l'eau, ne peut être séparé de la graisse par ce liquide bouillant, à cause de l'affinité que les premiers exercent dessus; à la vérité, ce fait, quoiqu'étonnant, ne seroit pas sans exemple; mais ce qu'on ne pourroit concevoir, ce seroit qu'une très-petite quantité de principe doux neutralisât la margarine, la graisse fluide et le principe odorant, de manière à rendre celui-ci inodore, et celles-là insensibles au tournesol, de manière à être un obstacle très-grand à la solubilité de ces corps dans l'alcool, et à la grande tendance qu'ils ont à se

combiner aux bases solifiabiles. Or, toute substance douée d'une affinité énergique, en fait supposer une autre douée d'une affinité égale et antagoniste; et comme nous avons vu que la margarine et la graisse fluide possèdent l'affinité caractéristique des acides, il faudroit nécessairement, si ces corps existoient dans la graisse, que le principe doux fût doué de l'alcalinité au plus haut degré : ce qui est bien loin d'exister, puisque ce principe paroît plutôt susceptible de s'unir aux bases salifiabiles qu'aux acides. Quoiqu'il en soit de la solidité de ces raisonnemens, je fis tous mes efforts pour les vérifier par l'expérience, car sans elle, il est difficile d'affirmer, ou de nier absolument un résultat quelconque.

§ IV.

La graisse est-elle un principe immédiat simple ?

18. Je pris 86 grammes de graisse de porc parfaitement pure : je la mis dans un matras avec 7 décilitres d'alcool. Je fis bouillir et ensuite je laissai refroidir la liqueur. Alors, il se sépara de la solution de petites aiguilles blanches légères, et la graisse qui n'avoit pas été dissoute, se figea en une seule masse. Au bout de vingt-quatre heures, je versai sur un filtre la liqueur, et les aiguilles légères qu'elle tenoit en suspension. Je répétai cette opération avec de nouvel alcool, jusqu'à ce que la totalité de la graisse eût été dissoute; il fallut faire 14 lavages.

19. *Lavages alcooliques refroidis et filtrés.* Chacun d'eux fut concentré par la distillation aux sept huitièmes de son volume. L'alcool qui passa dans le récipient ne se troubloit

pas quand on le mêloit avec l'eau et n'avoit pas sensiblement d'odeur étrangère à celle qui lui est propre. Le résidu de la distillation contenoit de l'alcool et une substance huileuse liquide qui ressembloit à de l'huile d'olive incolore. On réunit les résidus des quatorze lavages et on sépara l'alcool de la substance grasse par la décantation.

(a) Cet alcool fut concentré, puis mêlé à l'eau; une graisse légèrement colorée en jaune, qui étoit rance, et qui rougissoit le tournesol, fut séparée. Elle ne pesoit que $0^{\text{gr}},4$. J'ignore si elle étoit toute formée dans la graisse, ou si elle provenoit d'une altération que cette substance avoit éprouvée pendant le cours de l'analyse.

(b) La liqueur d'où la graisse (a) avoit été séparée, étoit légèrement trouble, quoiqu'elle eût été filtrée plusieurs fois. Elle fut concentrée; elle avoit une odeur et une saveur nauséabondes que je ne puis comparer qu'à celle de la bile. Quand elle fut réduite, on la filtra et on sépara l'atome de graisse qui la rendoit trouble. On la fit évaporer en consistance de sirop et on la priva ainsi de son odeur et de sa saveur nauséabondes : d'où il suit qu'un *principe volatil étoit la cause de ces propriétés*. Ce principe existeroit-il dans la bile? Le résidu de l'évaporation ne pesoit que $0^{\text{gr}},05$; il étoit coloré en jaune; il n'étoit ni acide ni alcalin; sa saveur étoit piquante et salée. Il étoit soluble dans l'eau et l'alcool. Il ne contenoit pas un atome de principe doux. Il laissa une cendre formée de muriate, et de carbonate de soude, et d'atome de carbonate de chaux et d'oxyde de fer. Le carbonate de soude provenoit, je crois, du lactate de cette base.

20. *Graisse qui s'étoit déposée des lavages alcooliques*

par le refroidissement. Un thermomètre plongé dans celle qui s'étoit déposée des treize premiers lavages, et qui avoit été exposée à une chaleur de 50°, resta stationnaire à 32°, la graisse commença alors à se figer, par l'agitation il monta à 34°. Un thermomètre plongé dans la graisse du dernier lavage, s'arrêta à 34°, et par l'agitation monta à 35°.

21. Si dans le cours de ces expériences la graisse n'a pas éprouvé d'altération, il est évident qu'elle doit être principalement formée *d'une substance huileuse, fluide à la température ordinaire, et d'une substance grasse moins fusible.* Dans l'introduction de mon analyse des feuilles de pastel, j'ai dit *que les dissolvans qui exercent leur action sur des principes immédiats végétaux qui sont en combinaison, n'opéroient presque jamais de séparation exacte, quand il n'y avoit pas une grande différence de cohésion entre les principes;* ce passage est applicable à l'analyse animale, et à celle de la graisse en particulier, car les deux substances qu'on en avoit extraites étoient des combinaisons des mêmes principes unis en des proportions différentes, et non des principes immédiats purs. Les faits suivans le démontrent : 1°. La substance huileuse fluide abandonnée plusieurs jours à elle-même, à une température de 15° environ, laissa déposer une matière solide. Elle fut filtrée, elle laissa sur le papier 0^{gr},5 d'une matière fluide à 18° : la partie qui filtra, pesoit 12^{gr},6; elle étoit limpide comme de l'eau, à 12°; molle à 10 et solide à 9°. Abandonnée plusieurs mois à elle-même à la température moyenne, elle déposa encore un peu de matière solide; après qu'elle eût été séparée de cette dernière, elle me parut se figer à 7°. Je crois que dans

cet état, elle ne retenoit que très-peu de la substance grasse peu fusible. 2^o. Les graisses qui s'étoient déposées de l'alcool bouillant, et dont j'ai parlé n^o. 20, furent réunies et traitées par l'alcool, de la même manière que la graisse naturelle (18). Un thermomètre plongé dans la graisse qui avoit subi ce traitement et qui avoit été fondue, s'arrêta à 35° et s'éleva à 37 par l'agitation. Les lavages alcooliques refroidis et filtrés, puis distillés, donnèrent de la *substance huileuse fluide*, mais incomparablement moins que ceux de la première opération. La graisse, traitée une troisième fois par l'alcool, céda encore un peu de substance huileuse et perdit de sa fusibilité, car le thermomètre qu'on y plongeoit, après l'avoir fait fondre à 45°, s'arrêtoit à 36° et remontoit à 38° par l'agitation.

22. Si je démontre maintenant que les deux substances que je viens de reconnoître, possèdent chacune en particulier des propriétés différentes qui ne permettent pas de les confondre ensemble, et si je fais voir que la graisse naturelle possède la collection de ces propriétés, il me semble que j'aurai prouvé que la graisse ne doit pas être regardée comme un principe immédiat pur, mais comme une combinaison de plusieurs de ces principes qu'il est possible de séparer sans altération; c'est ce que je vais essayer de démontrer.

23. Les substances extraites de la graisse sont incolores et peu odorantes; l'une se fond de 7 à 8°, l'autre à 38° : on observeroit certainement une plus grande différence entre ces deux termes, si on les avoit obtenus dans le dernier état de pureté. Lorsque la substance moins fusible se fige, sa surface devient très-inégale, les élévations qui s'y forment sont

considérables par rapport à la masse de la matière. La fusibilité de la graisse naturelle est intermédiaire entre celle de ses principes.

24. 100 d'alcool à 0,816 bouillant dissolvent 3,2 *de substance huileuse* et seulement 1,8 *de substance grasse*. La première solution dépose de l'huile par le refroidissement, la seconde de petites aiguilles soyeuses. Aucune des dissolutions n'avoit d'action sur la teinture de tournesol. On voit donc qu'il y a la plus grande analogie entre la graisse naturelle et ses principes, et *qu'en conséquence ces principes diffèrent autant de la margarine et de la graisse fluide, que la graisse naturelle diffère de celle qui a été saponifiée.*

25. On saponifia d'une part 12^{gr},6 de substance grasse et d'une autre part la même quantité de substance huileuse, par 7^{gr},5 de potasse à l'alcool dissous dans 50 gr. d'eau. La première substance se saponifia moins promptement que la seconde. Les eaux-mères des deux savons furent distillés avec l'acide tartarique. On ne trouva pas d'acide acétique dans les produits de la distillation, les résidus contenoient du principe doux. Celui qui provenoit du savon de substance huileuse en contenoit, à la simple vue, quatre à cinq fois autant que celui qui provenoit de l'autre savon.

26. Les deux savons séparés de leur eau-mère, furent délayés, séparément bien entendu, dans 4 litres d'eau. Le premier laissa déposer beaucoup de matière nacrée; le second fut dissous en totalité. Tous les deux furent abandonnés dans un lieu où la température varia de 6° à zéro; le second ne déposa que des atomes de matière nacrée. Après un mois on filtra. Le savon de substance grasse laissa sur le filtre 5^{gr},85

de matière nacrée. L'autre savon n'en laissa qu'une quantité inappréciable. Les liqueurs filtrées furent de nouveau mises dans un lieu froid; la première se troubla beaucoup, et l'autre conserva sa transparence, même après un mois. On filtra celle-là, et ensuite on concentra chacune d'elles aux quatre cinquièmes de leur volume et on les abandonna de nouveau à elles-mêmes; elles se troublèrent, elles furent filtrées, concentrées, puis refroidies, et, au bout de vingt-quatre heures, étendus de deux litres d'eau. Elles ne se troublèrent presque plus par le repos, on répéta encore ces opérations afin de s'assurer qu'elles ne pouvoient plus donner de matières nacrées : on trouva que le savon de substance grasse avoit laissé sur le filtre 1^{gr},65 de matière nacrée, ce qui, joint à la première quantité, donne 7^{gr},50, tandis que le savon de substance huileuse n'en avoit donné que 2^{gr},9.

27. Les deux savons ne donnant plus de matière nacrée, furent décomposés par l'acide tartarique. Le savon de substance grasse donna 3^{gr},55 de matière huileuse, et le savon de substance huileuse en donna 9^{gr},5 environ. Les deux matières huileuses avoient sensiblement les mêmes propriétés, si ce n'est que la seconde avoit une couleur jaune un peu plus prononcée que la première. Elles étoient parfaitement fluides à 10°; à 6° elles étoient opaques, mais encore fluides; à 5° elles avoient perdu sensiblement de leur fluidité; à 3° elles étoient molles, et à zéro tout-à-fait solides. Les liqueurs aqueuses, provenant des savons décomposés, contenoient du *principe odorant* et du *principe colorant jaune amer*.

28. 8^{gr},60 d'huile provenant du savon de substance hui-

leuse (27) furent mis avec 1^{gr}.6 de potasse à l'alcool dissous dans l'eau; la combinaison eut lieu au moment du contact. Je fis chauffer; la liqueur devint parfaitement claire; mais ayant ajouté de l'eau elle se troubla, et pour la faire redevenir transparente, on fut obligé d'y ajouter 0^{gr}.3 de potasse. La solution fut étendue de 3 litres d'eau. Elle déposa pendant quinze jours 0^{gr}.08 de matière nacrée. Elle fut décantée de dessus cette matière et abandonnée à elle-même. Elle se troubla beaucoup; elle déposa une matière brillante un peu nacrée qui ayant été décomposée par l'acide muriatique, donna une huile incolore fluide à 13°, et retint en suspension un sur-savon formé d'une huile fluide à 8° : la liqueur séparée par le filtre de ces deux matières étoit alcaline, elle se troubla par l'acide muriatique et donna des gouttelettes d'une huile jaune fluide à zéro, et une matière floconneuse de nature huileuse. Les 3^{gr}.55 d'huile provenant du savon de substance grasse (27), saponifiées comme la précédente, se comportèrent à très-peu près de la même manière; il fallut 0^{gr}.7 de potasse pour les dissoudre complètement. On obtint de ce savon : 1°. 0^{gr}.04 de matière nacrée; 2°. une seconde matière nacrée pesant 0^{gr}.15, elle étoit formée d'une huile incolore fluide à 12°; 3°. un sur-savon gélatineux formé d'une huile fluide à 7°, une liqueur alcaline semblable à celle dont nous avons parlé il n'y a qu'un instant.

28 *bis*. De ce qui précède sur la saponification des deux principes de la graisse, il est évident qu'ils ont donné les mêmes produits que le savon de graisse elle-même, qu'en conséquence on ne peut supposer qu'ils aient été altérés par

l'acte des procédés employés pour les séparer l'un de l'autre.

29. De ces expériences, il suit que la substance grasse donne beaucoup plus de margarine que la substance fluide, et que celle-ci donne plus de graisse fluide et de principe doux que la première. J'ai parlé plus haut (21) de la difficulté qu'on éprouvoit à isoler complètement, au moyen de l'alcool, les deux principes immédiats de la graisse; d'après cela ne peut-on pas penser que si ces principes avoient été obtenus à l'état de pureté, ils se seroient convertis par la saponification, la substance grasse en margarine et peut-être en principe doux, la substance huileuse en graisse fluide, en principe doux, en principe odorant et en matière jaune amère. J'avois d'abord embrassé cette opinion, mais j'avoue qu'elle m'a paru perdre de sa probabilité lorsque j'ai considéré que la quantité de graisse fluide obtenue de la substance grasse, et la quantité de margarine obtenue de la substance huileuse, étoient dans une proportion assez considérable; en second lieu, que la margarine et la graisse fluide pouvoient être des principes dont les élémens fussent dans une proportion telle avec ceux des graisses animales, qu'ils pussent être produits par des corps très-différens, comme l'ammoniaque par exemple, qui est le résultat de la décomposition de matières très-différentes. On ne pourra lever les doutes que j'émetts qu'en faisant l'analyse d'un grand nombre de graisses, et en recherchant surtout dans celles qui sont le plus éloignées l'une de l'autre par leur fusibilité, le type de la substance grasse et de la substance huileuse. Il sera également curieux de rechercher si d'autres réactifs que les

alcalis peuvent déterminer les mêmes résultats et si ces résultats peuvent provenir d'autres matières que des corps gras.

§ V.

Considérations sur la Saponification.

30. Essayons de donner une idée de la saponification de la graisse de porc, sans prétendre en établir une théorie complète; car pour le faire avec succès, il faudroit connoître la proportion des principes immédiats de la graisse, et cette connoissance suppose nécessairement la possibilité de les isoler sans perte et aussi complètement qu'on le feroit s'ils étoient de nature inorganique; en second lieu, il faudroit avoir déterminé la proportion de l'hydrogène, du carbone, et de l'oxigène qui les constituent; enfin les mêmes déterminations devroient avoir été faites sur la graisse saponifiée, et sur chacun des produits de la saponification en particulier. Or, si dans l'état actuel des connoissances, il y a plusieurs données qu'on peut remplir, il y en a d'autres qui ne pourront l'être, que quand l'art d'analyser les principes immédiats organiques sera plus avancé. On ne devra donc pas s'étonner si ce que je vais dire de la saponification laisse beaucoup à désirer.

31. Les principes immédiats qui constituent la graisse ne paroissent pas susceptibles de s'unir directement à la potasse. Pour que cette union ait lieu, il est nécessaire qu'ils éprouvent un changement dans la proportion de leurs élémens. Or, ce changement donne naissance à trois corps au moins :

la margarine, la graisse fluide et le principe doux (1); et ce qu'il faut remarquer, c'est qu'il a lieu sans qu'il y ait absorption (2) d'aucun corps étranger à la graisse, et sans qu'il y ait aucune portion de ses élémens qui s'en sépare, de sorte que ces élémens se retrouvent en entier dans les produits de la saponification combinés dans un ordre différent de celui où ils le sont dans la graisse. Un pareil résultat doit faire penser que s'il existe des corps gras dont les élémens soient dans une proportion telle qu'ils ne puissent entrer en totalité dans des composés nouveaux, ou que le plus grand nombre de ces composés n'ait pas beaucoup d'affinité pour l'alcali, ils doivent être plus difficiles à saponifier que ceux qui sont dans le même cas que la graisse.

32. Puisque le changement de proportion d'élémens que subissent les principes immédiats de la graisse est déterminé par l'action de l'alcali et se fait sous son influence, il est évident que tous les principes de nouvelle formation ou le plus grand nombre d'entre eux doivent avoir beaucoup d'affinité pour les bases salifiables. Or, c'est ce qui distingue surtout la margarine, la graisse fluide, et même le principe doux (3)

(1) On ne pourra savoir s'il se produit de l'eau dans la saponification que quand on aura déterminé la proportion des élémens de la graisse naturelle et celle des élémens du principe doux et de la graisse saponifiée.

(2) A moins que l'on admette la décomposition de l'eau, ce qui est hors de toute probabilité, ou que l'on reconnoisse dans la suite la fixation de ce liquide dans le principe doux.

(3) Car Scheele dit : « Ce principe (le principe doux) se mêle avec l'alcool de » potasse ou esprit-de-vin tartarisé, ce que ne fait pas le sirop de sucre, ni le » miel; mais il attire à lui l'alcali de l'esprit-de-vin, et se précipite avec lui en » forme gélatineuse. » (*Traduction française*, tome II, pag. 192.)

des principes immédiats de la graisse non saponifiée. Comme l'idée que nous avons de l'acidité, est inséparable d'une grande affinité pour les alcalis, il s'en suit que des corps dont la formation aura été déterminée par l'action de ces agens, devront posséder plusieurs caractères des acides. Dès lors la grande affinité de la margarine et de la graisse fluide pour les bases salifiables, la propriété qu'elles ont de rougir le tournesol, de décomposer les carbonates alcalins pour s'unir à leur base, n'ont plus rien de surprenant ni d'extraordinaire, et conduisent naturellement à ce résultat : que si l'on fait dépendre l'acidité d'une grande tendance à neutraliser les propriétés alcalines, des corps opposés de nature aux acides oxigénés, pourront la posséder aussi-bien que ces derniers. Cette idée sur laquelle j'ai appuyé dans mon premier Mémoire, a reçu une nouvelle confirmation par la découverte de plusieurs composés d'iode et de combustible qui sont acides sans contenir d'oxigène.

33. La conversion de la graisse en plusieurs substances très-différentes de celles qui la constituent, s'opérant par l'influence de l'alcali sans qu'il y ait aucune portion d'un des élémens d'isolée, peut contribuer à faire concevoir plusieurs phénomènes; car, il est vraisemblable que les élémens d'un grand nombre de principes immédiats sont, ainsi que les substances de la graisse, dans des rapports tels qu'ils peuvent passer en totalité dans de nouveaux composés, lorsque certaines causes viennent à en rompre l'équilibre actuel pour en établir un nouveau. Par exemple, les êtres animés ne s'assimilent-ils pas la plupart de leurs alimens en faisant éprouver à ces matières un changement d'équilibre analogue

à celui dont nous venons de parler? D'après les nombreux rapports de composition qui existent entre les principes immédiats, on concevrait comment des principes très-différens d'ailleurs par leurs propriétés se changeroient constamment en fibrine, en albumine, etc., etc. Quant aux causes qui déterminent ce changement, je suis loin de vouloir les rapprocher du mode d'action de l'alcali dans la saponification de la graisse, *je n'établis de rapport que dans le résultat, sans m'élever à la recherche des causes.*

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur plusieurs Corps gras , et particulièrement sur leurs combinaisons avec les Alcalis.

PAR M. CHEVREUL.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Lu à la 1^{re}. Classe de l'Institut, le 8 mai 1815.

De l'action de quelques bases salifiables sur la graisse de porc et des capacités de saturation de la margarine, et de la graisse fluide.

J'AI fait voir dans le Mémoire précédent, que la graisse de porc n'avoit pas dans son état naturel d'affinité sensible pour la potasse, mais qu'elle pouvoit se transformer par l'action de cet alcali en plusieurs corps, dont deux avoient la plus grande analogie avec les acides par la manière dont ils se comportoient avec les bases salifiables. J'ai fait dépendre la saponification de la force d'alcalinité, et de la proportion des élémens de la graisse, proportion qui est telle que par un changement d'équilibre, ces élémens passent en totalité dans les nouveaux composés dont la formation est déterminée par l'alcali. Il étoit permis de croire, d'après plusieurs faits con-

nus et les nombreux rapports qui existent entre les bases salifiables, qu'un grand nombre de corps devoient exercer sur la graisse la même action que la potasse. Cependant il étoit intéressant de vérifier jusqu'à quel point l'analogie s'étendoit, et de reconnoître précisément l'influence que l'eau, la force de cohésion des bases pouvoient avoir dans la saponification. Quoique je n'aie pas examiné l'action de toutes les bases sur la graisse, cependant je crois mes expériences assez nombreuses pour établir, en général, les résultats de cette action.

PREMIÈRE PARTIE.

De l'action de quelques bases salifiables sur la graisse de porc.

1. La graisse qui a servi aux saponifications dont je vais parler, avoit toutes les propriétés que nous avons reconnues à la graisse de porc (3^e. Mémoire), à l'exception qu'un thermomètre qu'on y plongeoit, après l'avoir fondue à 40°, descendoit à 29°, et remontoit à 31° quand on l'agitoit, tandis que dans la graisse examinée précédemment, il étoit descendu à 25° et étoit remonté à 27.

§ I^{er}.

Saponification de la graisse par la Soude.

2. 25 grammes de graisse ont été saponifiés par 15 gram. de soude à l'alcool. La saponification faite, on a décomposé le savon par l'acide muriatique. On a obtenu 23^{gr},95 de

graisse saponifiée; il y avoit donc eu 1^{er},05 de matière soluble dans l'eau de formée (1). La graisse saponifiée fondue à 50°, se troublait beaucoup à 41°, mais elle restoit fluide jusqu'à 39°,37; elle se congeloit alors par l'agitation, et le thermomètre montoit à 39°,60. Cette graisse ayant été traitée par l'alcool, donna de la margarine.

3. Pour faire une analyse comparée du savon de graisse et de potasse, et du savon de graisse et de soude, je saponifiai 100 grammes de graisse par 60 grammes de soude à l'alcool dissous dans 100 gr. d'eau, j'obtins un savon assez dur, et une eau-mère qui contenoit *du principe doux des huiles et un atome de principe colorant roux*.

4. Le savon fut mis dans 26 litres d'eau et exposé à une température de 25°; il se gonfla peu à peu et se convertit en une gelée assez consistante qui étoit nacrée. Je fis chauffer les matières jusqu'à faire bouillir l'eau; tout fut dissous, et par le refroidissement, il se sépara une matière gélatineuse demi-transparente (2), qui ne se déposa pas au fond du vase, comme le fait la matière nacrée du savon de potasse. Au bout d'un mois, lorsqu'il me sembla qu'il ne se séparoit plus de matière gélatineuse, je versai la liqueur sur un filtre, après l'avoir mêlée avec de l'eau. La matière gélatineuse resta sur le papier, elle se réduisit par la dessiccation en pellicules

(1) Par conséquent 100 gr. de graisse auroient cédé à l'eau 4gr.,20. Ce qui se rapporte assez bien avec l'expérience citée dans notre troisième Mémoire, de laquelle il résulte que 100 gr. de graisse saponifiés par la potasse cèdent à l'eau 4gr.,42 de matière.

(2) Sous ce rapport le savon de soude diffère beaucoup de celui de potasse; car pour que celui-ci se prenne en gelée, il faut que sa solution soit concentrée.

d'un blanc jaunâtre, demi-transparentes, qui seront examinées dans la seconde partie de ce Mémoire, n^o. 38.

5. La liqueur filtrée fut évaporée, puis étendue d'eau et abandonnée à elle-même; il se fit un nouveau dépôt qui ne différoit du premier qu'en ce qu'il avoit un aspect plus nacré : on filtra, on fit concentrer la liqueur, on y mit assez d'acide tartarique pour neutraliser la plus grande partie de l'alcali devenu libre par la séparation du dépôt. On abandonna la liqueur à elle-même pendant un mois environ, et on en sépara de nouveau dépôt. Quand elle cessa de se troubler, on la décomposa par l'acide tartarique, et on obtint une *graisse fluide* semblable à celle que j'ai décrite dans mon second Mémoire, n^o. 14; elle se congeloit comme celle-ci entre le 7 et le 5^o; quand on la conservoit pendant plusieurs jours dans un petit flacon bouché, à la température de 10^o, elle déposoit une graisse cristallisée. La liqueur d'où la *graisse fluide* avoit été séparée se comporta comme celle obtenue du savon de potasse dans des circonstances semblables (2^e. Mémoire, n^{os}. 12 et 13).

6. Il suit de ces expériences que la soude saponifie la graisse de la même manière que la potasse, ou en d'autres termes, qu'elle lui fait éprouver les mêmes changemens de composition.

§ II.

Saponification de la graisse par la Barite.

7. Je fis fondre parties égales de graisse et de barite hydratée. Lorsque le mélange fut bien fait, j'ajoutai six parties

d'eau et je fis bouillir pendant douze heures; je remplaçois l'eau à mesure qu'elle se vaporisoit. Enfin lorsque la graisse parut saponifiée, c'est-à-dire, lorsqu'elle se durcissoit quand on la mettoit dans l'eau froide et qu'elle exigeoit la température de l'eau bouillante pour être ductile, on la sépara du liquide aqueux.

8. On fit passer dans ce liquide un courant de gaz acide carbonique pour en précipiter la barite libre qu'il contenoit. On le filtra et on le fit évaporer, il déposa un peu de carbonate de barite qui fut séparée. Le résidu de l'évaporation étoit légèrement coloré en jaune. Il étoit alcalin au papier de tournesol rougi par un acide. Il avoit une saveur amère et douceâtre qui me fit soupçonner que le principe doux qui pouvoit s'y trouver étoit combiné à la barite; je le traitai par l'alcool, celui-ci a dissous une combinaison de barite et de principe doux que je décomposai avec une quantité ménagée d'acide sulfurique. Le principe doux obtenu par ce moyen étoit presque incolore et avoit une saveur douce très-agréable. Quant à la partie du résidu insoluble dans l'alcool, c'étoit un mélange de la même combinaison et de sels qui existoient dans la barite dont on avoit fait usage. Je pense que si l'on pouvoit parfaitement dessécher la combinaison de principe doux, elle seroit insoluble dans l'alcool.

9. Le savon de barite fut décomposé par l'acide muriatique. La graisse qu'on en obtint se fondoit entre le 39°,5 et le 40°,5. Elle étoit jaune, cristallisoit en aiguilles, étoit soluble en totalité dans moins de son poids d'alcool bouillant. La dissolution donnoit par le refroidissement des cristaux de margarine retenant de la graisse fluide. La graisse saponi-

fiée se combinait avec la plus grande facilité à la potasse dissoute dans beaucoup d'eau.

10. Il suit de ces faits que la graisse saponifiée par la barite étoit absolument semblable à celle qui l'avoit été par la potasse et la soude.

§ III.

Saponification par la Strontiane.

11. Cette saponification présenta les mêmes phénomènes et les mêmes résultats que la précédente : nous n'en parlons donc pas en particulier.

§ IV.

Saponification par la Chaux.

12. On saponifia de la graisse par son poids d'hydrate de chaux délayé dans six parties d'eau. La combinaison se fit avec assez de facilité. Le liquide aqueux donna un principe doux presque incolore, et quelques flocons jaunes, le principe doux étoit combiné à la chaux. L'acide sulfurique versé dans le liquide aqueux concentré, en dégagait une odeur de cassis qui n'avoit rien d'acétique. Ce qui confirme ce que nous avons dit dans notre troisième Mémoire (2), que s'il se produit de l'acide acétique dans la saponification, il ne s'en forme que des atomes.

13. Le savon calcaire ayant été décomposé par l'acide muriatique, donna une graisse blanche, cristallisable en aiguilles, qui ayant été fondue à 50°, commença à se troubler assez abondamment à 41°, s'abaisa à 39°,37 où elle se figea ;

par l'agitation, elle fit remonter le thermomètre à 39°,60. Cette graisse ayant été traitée par l'alcool, donna des cristaux de margarine et se comporta d'ailleurs comme la graisse saponifiée dont nous avons parlé plus haut.

§ V.

Action de la Magnésie sur la graisse de porc.

14. On fit bouillir pendant vingt-quatre heures parties égales de magnésie calcinée et de graisse dans six parties d'eau. Le liquide qui fut séparé des matières insolubles, ne contenoit pas sensiblement de principe doux. La graisse paroissoit unie à la magnésie, car elle étoit fort dure, et ressembloit aux savons de barite et de chaux par ses propriétés extérieures. Cependant lorsque je traitai les matières par l'acide sulfurique pour en séparer la magnésie, j'obtins une graisse qui se fondoit à 30°, et qui ne donna pas à l'alcool un atome de graisse acide, car la solution ne rougissoit pas le tournesol.

15. Pour m'assurer que la magnésie qui a tant d'analogie avec les véritables alcalis, n'avoit pas d'action sur la graisse, je fis une nouvelle expérience dans laquelle je tins les matières pendant cent heures dans l'eau bouillante. Le résultat fut le même que le précédent. L'eau évaporée ne donna pas de principe doux, mais seulement des traces de matière jaune amère. La graisse paroissoit intimement unie ou mélangée à la magnésie. Elle étoit dure, d'un gris jaunâtre, comme demi-fondue, et en ayant mis sur un papier qu'on exposa ensuite à une douce chaleur, elle y fit une tache

grasse. La graisse ayant été séparée de la magnésie par l'acide muriatique, étoit jaune, parfaitement fluide à 40°, elle commençoit à se troubler à 34°, mais elle ne se figeoit qu'à 25°; elle m'a paru avoir été un peu altérée, sans cependant avoir été saponifiée (1).

§ VI.

Action de l'Alumine sur la graisse.

16. Je réduisis en poudre fine 15 grammes d'alumine gélatineuse qui avoit été séchée au soleil. Je la fis chauffer avec 15 grammes de graisse exempte d'humidité. Les matières formèrent une espèce de pâte. Quand l'alumine fut parfaitement pénétrée de graisse, on ajouta de l'eau et on fit bouillir pendant six heures; le lendemain on fit bouillir pendant trois heures. La graisse parut se séparer entièrement de l'alumine. On fit bouillir de nouveau pendant trente heures. La graisse se sépara à la surface de la liqueur, et la plus grande partie de l'alumine se déposa au fond de la capsule. On décanta la liqueur et on la fit évaporer; elle laissa des traces de sels alcalins provenant de l'alumine qui n'avoit pas été complètement lavée, mais elle ne donna pas de principe doux.

17. La graisse ayant été fondue à 40°, se figea à 30°, quoiqu'elle contînt de l'alumine. On la traita, ainsi que l'alumine qui s'étoit déposé, par l'acide muriatique. On obtint une

(1) Je dois dire cependant que l'alcool sépara de cette graisse une matière grasse qui rougissoit le tournesol; mais je pense que cette matière provenoit plutôt de l'altération de la graisse par l'oxigène de l'air et la chaleur, que de l'action alcaline de la magnésie.

graisse qui étoit encore fluide à 29°, par conséquent l'alumine n'avoit pas changé sensiblement la fusibilité de la graisse. La graisse fut traitée par quatre fois son poids d'alcool bouillant, il n'y en eut que très-peu qui fut dissoute, le résidu étoit encore fluide à 28°. L'alcool déposa des globules huileux par le refroidissement. La liqueur filtrée et évaporée laissa quelques gouttelettes d'huile jaune qui rougissoit légèrement le tournesol, sans avoir les caractères d'une graisse saponifiée, car elle n'étoit qu'un peu plus soluble dans l'alcool bouillant que la graisse ordinaire, et ne se saponifioit guères mieux que celle-ci.

18. Je crois qu'on peut conclure des faits que je viens d'exposer que l'alumine ne saponifie pas la graisse de porc, au moins dans les circonstances ordinaires.

§ VII.

Saponification par l'Oxyde de Zinc.

19. Je fis chauffer dans l'eau bouillante 15 grammes de graisse avec 10 grammes d'oxyde de zinc préparé par la combustion. Il en résulta un savon presque fluide à la température de 100°. L'eau décantée de dessus le savon laissa, après avoir été évaporée, un résidu roux légèrement acide au papier de tournesol, ayant une saveur douce, amère et astringente. Je crus qu'il contenoit un sel de zinc. En conséquence, j'y recherchai les acides sulfurique, nitrique et muriatique; mais ce fut en vain. En le distillant avec l'acide sulfurique, je n'obtins que des atomes d'acide acétique, et d'un principe ayant l'odeur du cassis. Je pris une autre quantité du

résidu, je la délayai dans l'eau hydro-sulfurée, il se sépara un peu de matière jaune huileuse et amère, ainsi que de l'hydrosulfure de zinc. L'eau évaporée donna un principe doux dont la saveur, quoique assez douce, étoit encore amère et désagréable. J'essayai de communiquer la même saveur au principe doux ordinaire en le faisant bouillir avec l'oxyde de zinc, mais je n'y réussis pas; de sorte que je ne sais à quoi attribuer la saveur désagréable du principe doux formé pendant la saponification de la graisse par l'oxyde de zinc.

20. Pour séparer la graisse de tout l'oxyde de zinc qui s'y étoit uni, il fallut faire bouillir le savon à plusieurs reprises avec l'acide muriatique étendu d'eau (1). Après cette opération, la graisse étoit légèrement colorée en jaune. Fondue à 55°, elle se troublait à 45°; à 39°,5 elle étoit extrêmement trouble, mais elle ne se figeait complètement qu'à 35°. Elle paroissoit soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant, et la liqueur déposait par le refroidissement des cristaux de margarine et de graisse fluide.

21. La graisse saponifiée par l'oxyde de zinc dans l'opération que je viens de décrire, différoit un peu par sa fusibilité de celle qui l'avoit été par la potasse. Je fis une seconde expérience dans la vue de déterminer si cette différence étoit accidentelle. La graisse saponifiée qui en résulta fut fondue à 55°, elle se troubla à 40°,5; à 39°,5 elle étoit en grande partie figée, cependant elle étoit un peu molle; à 38°,5 elle étoit solide. Il est évident, d'après cette dernière expérience,

(1) J'ai observé que de la graisse saponifiée pouvoit retenir une quantité notable d'oxyde de zinc et être fluide à 65°.

que l'oxyde de zinc saponifie la graisse de la même manière que les alcalis.

§ VIII.

Action de l'Oxyde de Cuivre sur la graisse.

22. Parties égales de graisse et de peroxyde de cuivre noir ont été tenus dans l'eau bouillante pendant trente-six heures. L'eau filtrée ne contenoit ni principe doux ni oxyde de cuivre, elle n'a laissé qu'une trace de matière rousse, huileuse, amère et acide. La graisse qui s'étoit figée à la surface de la liqueur étoit d'un noir verdâtre, à cause d'un peu d'oxyde qu'elle retenoit; elle se figeoit à 26°, après avoir été fondue à 40°. Elle étoit peu soluble dans l'alcool bouillant, cependant la dissolution rougissoit très-légèrement la teinture de tournesol. L'eau versée dans la liqueur rougie faisoit reparaître la couleur bleue. J'ignore si cette propriété appartenoit à un peu de graisse saponifiée, ou à de la graisse qui avoit été altérée par l'action de l'air et de la chaleur. Quant à l'oxyde de cuivre, il s'étoit, pour la plus grande partie, déposé au fond de la capsule où l'on avoit opéré. L'acide muriatique sépara une graisse qui se fondoit à 29° environ, et qui se comporta comme la graisse ordinaire.

23. Je crois qu'on peut conclure de cette expérience que si l'oxyde de cuivre noir saponifie la graisse, ce n'est qu'avec une grande difficulté.

§ IX.

Saponification par le Protoxyde de Plomb.

24. Parties égales de graisse et de protoxyde de plomb, provenant de la distillation du carbonate, ont été mises dans l'eau bouillante; au bout de dix heures la saponification a paru complète, le protoxyde avoit perdu sa couleur jaune, il étoit devenu blanc; la liqueur au milieu de laquelle la saponification s'étoit opérée étoit parfaitement incolore; elle laissa, après avoir été concentrée, un sirop qui n'étoit presque pas coloré, et quelques flocons fauves: ce sirop n'étoit ni acide, ni alcalin. Il fut mis dans une cloche de verre étroite avec de l'acide sulfurique, qu'on venoit d'étendre de son volume d'eau; il ne se dégageda pas de traces sensibles d'acide acétique; il se produisit une odeur analogue à celle qu'on observe lorsqu'on distille avec un acide l'eau-mère d'un savon de soude ou de potasse, et en même temps il se déposa un atome de sulfate de plomb.

25. Le savon de protoxyde de plomb fut mis en digestion à une douce chaleur avec de l'acide nitrique très-étendu d'eau. La graisse qui se sépara fut fondue à 50° , elle commença à se troubler à 41° , et se figea entre $39,5$ et $39^{\circ},75$. Elle me présenta toutes les propriétés d'une graisse qui a été saponifiée par les alcalis. Elle s'unit à l'oxyde de plomb sans le concours de l'eau et avec une grande facilité. Elle fut séparée de cet oxyde par l'acide nitrique. Elle se trouva alors avoir toutes les propriétés qu'elle avoit manifestées après la première saponification. Par conséquent elle avoit éprouvé

dans la première opération tous les changemens qu'elle étoit susceptible de recevoir de l'action de l'oxyde de plomb.

Résumé de la première Partie.

26. Il suit des expériences que nous venons d'exposer :

1^o. Que la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde de zinc, le protoxyde de plomb convertissent la graisse en margarine, en graisse fluide, en principe doux, en principe colorant jaune, et en principe odorant, absolument comme le fait la potasse.

2^o. Que les produits de la saponification, quelle que soit la base qui l'ait opérée, sont entre eux dans la même proportion, car dans toutes les saponifications, la graisse cède à l'eau la même quantité de matière, et la graisse saponifiée a toujours la même fusibilité.

3^o. Puisque la barite, la strontiane, la chaux, l'oxyde de zinc et le protoxyde de plomb forment avec la margarine et la graisse fluide des combinaisons insolubles dans l'eau, il s'ensuit que l'action de ce liquide comme dissolvant du savon n'est pas nécessaire pour que la saponification ait lieu. Il est remarquable que les oxydes de zinc et de plomb qui sont insolubles dans l'eau et qui donnent naissance à des composés également insolubles, produisent les mêmes résultats que la potasse et la soude. Cela prouve qu'ils ont une puissance alcaline très-forte. Si l'on démontre, dans la suite, que l'eau n'est pas décomposée ou fixée pendant la réaction des alcalis sur la graisse, il s'ensuivra que ce liquide n'exerce pas d'action chimique dans certaines sapo-

nifications, abstraction faite de son action sur le principe doux (1).

4^o. L'opération de la saponification ainsi généralisée, fait voir que la préparation des emplâtres par l'oxyde de plomb est une véritable saponification. La litharge ayant sur la graisse la même action que la potasse et la soude, il s'ensuit qu'à la rigueur on pourroit faire des emplâtres avec

(1) Si l'on découvre un jour qu'il y a formation d'eau dans la saponification, cela ne sera pas une raison d'attribuer à l'affinité des alcalis pour l'eau le changement de la graisse en acides huileux, puisque ce changement est opéré et par les bases qui ont une forte affinité pour l'eau, et par les bases qui n'ont pour elle qu'une très-foible affinité; mais en faisant dépendre la saponification de la force alcaline des bases salifiables, n'est-on pas conduit à admettre que la margarine, la graisse fluide et le principe doux ne peuvent être produits que par le moyen d'un alcali? Je ne le crois pas, d'après les considérations suivantes. Supposons (ce qui n'est pas prouvé), que la composition de la graisse puisse être représentée par eau, margarine, graisse fluide et principe doux. Dans cette hypothèse il est certain que la graisse en se saponifiant donnera naissance à de l'eau; mais d'après ce qui précède, la formation de cette eau, quoiqu'un résultat essentiel de la saponification, n'aura pas été la cause de la production de la margarine, de la graisse fluide et du principe doux. Supposons maintenant que la graisse soit en contact avec un corps qui exerce sur les élémens de l'eau qui peut être produite dans la saponification, une affinité assez énergique pour en déterminer la combinaison, et admettons que ce corps n'ait d'ailleurs aucune action sur la margarine, la graisse fluide et le principe doux, il s'ensuivra que ces trois substances pourront être produites par l'intermède d'un corps doué d'une grande affinité pour l'eau. Si ce corps est acide, on sera conduit à cette conclusion, qu'un agent opposé de nature à un alcali pourra produire sur la graisse le même résultat que celui-ci. Nous sommes loin de croire que les suppositions que nous venons de faire puissent absolument se réaliser, mais nous pensons qu'en les modifiant plus ou moins, elles conduisent à faire concevoir la possibilité que des corps, tels que l'oxygène et certains acides, très-différens des alcalis, produisent cependant sur la graisse des changemens analogues, et nous pensons que ces suppositions étoient nécessaires pour prévenir des objections qu'on auroit pu opposer à notre théorie de la saponification.

la graisse provenant d'un savon alcalin, seulement il faudroit tenir compte des proportions relatives de la graisse et de l'oxyde, et savoir quelle est la quantité de graisse que l'oxyde employé peut saponifier, car il peut y avoir dans les emplâtres une portion de graisse non saponifiée.

5°. Il est remarquable que la magnésie, dont les analogies avec les alcalis proprement dits sont d'ailleurs si frappantes, ne puisse convertir la graisse en savon dans les mêmes circonstances où les oxydes de zinc et de plomb en opèrent la saponification.

6°. Si la magnésie ne saponifie pas la graisse, on ne peut nier cependant qu'elle n'ait pour cette substance une certaine affinité; car ces corps forment une matière homogène dont la graisse ne se sépare pas, quoiqu'on l'expose dans l'eau bouillante et que la magnésie ait une pesanteur spécifique plus grande que celle de la graisse. Ce qui prouve encore cette affinité, c'est la séparation de la graisse d'avec l'alumine, qui a lieu lorsqu'on expose le mélange de ces substances dans l'eau bouillante.

7°. On peut ranger les bases salifiables dans trois classes, par rapport à la manière dont elles agissent sur la graisse : 1°. celles dont l'énergie alcaline est assez forte pour changer la graisse en acides huileux; 2°. celles qui, comme la magnésie, peuvent s'y unir sans lui faire éprouver de changement de nature; 3°. enfin celles qui ne contractent aucune union avec elle, et qui s'en séparent quand on expose dans l'eau bouillante le mélange des deux corps.

8°. J'ai dit que la potasse n'avoit pas d'affinité sensible pour la graisse qui est dans son état naturel; cependant la

manière dont la magnésie se comporte avec cette dernière, me fait croire que dans plusieurs circonstances les alcalis solubles peuvent exercer dessus une action qui ne va pas jusqu'à la dénaturer, soit que le contact ne soit pas assez prolongé, soit que les alcalis soient affoiblis par une trop grande quantité d'eau. Il me semble que c'est par une affinité de ce genre que les alcalis foibles enlèvent des graisses qui ne sont pas saponifiées de dessus les étoffes.

9°. Lorsqu'on s'occupera de classer les bases salifiables d'après l'intensité de leurs propriétés alcalines, il faudra tenir compte de leur action sur la graisse, car la force de saponification me semble avoir la liaison la plus intime avec la force alcaline.

SECONDE PARTIE.

De la quantité de graisse qu'un poids donné de potasse peut saponifier.

27. Pour rendre moins incomplètes les expériences relatives à l'action des bases salifiables sur la graisse, il restoit à reconnoître quelle étoit la quantité de graisse qu'un poids donné d'alcali pouvoit saponifier.

1^{re}. EXPÉRIENCE.

28. 20 grammes de graisse de porc qui se seroient réduits à 19^{gr}, 115 de graisse saponifiée, ont été tenus pendant cinquante heures au moins avec de l'eau bouillante, dans laquelle il y avoit 3^{gr}, 120 de potasse pure : conséquemment la graisse

saponifiée qui pouvoit se produire étoit à l'alcali dans le rapport de 100 à 16,32 (1). On obtint une masse gélatineuse, demi-transparente, parfaitement homogène, entièrement soluble dans l'alcool bouillant. Cette solution ne rougissoit pas le tournesol; elle se prit en gelée par le refroidissement. La masse savonneuse étoit soluble en totalité dans l'eau bouillante, seulement la solution étoit légèrement opaline, elle se prit en gelée par le refroidissement; l'ayant étendue d'eau elle déposa beaucoup de matière nacrée.

29. Il suit évidemment de cette expérience que l'on peut saponifier un poids donné de graisse en n'employant que la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser la margarine et la graisse fluide que cette graisse peut produire. Un léger excès d'alcali me paroît nécessaire toutes les fois qu'on veut obtenir un savon aussi dur que possible; car, dans le cas contraire, l'eau agit dessus comme dissolvant, au lieu que quand elle contient une certaine proportion d'alcali, elle ne peut le dissoudre. Le sel marin agit à la manière de la potasse, mais je ne pense pas que son action sur l'eau soit assez forte pour enlever autant de ce liquide au savon que la potasse ou le sous-carbonate de cette base.

2^e. EXPÉRIENCE.

30. Je fis bouillir, pendant plus de soixante heures, 20 grammes de graisse dans une eau qui contenoit 1^{gr},56 de

(1) Dans ce rapport, la quantité d'alcali est moins grande que celle qui constitue le savon neutre de graisse de porc et de potasse, cependant elle est suffisante pour dissoudre toute la graisse saponifiée. Voyez à la suite du Mémoire une note sur la composition du savon de graisse de porc et de potasse.

potasse pure. Conséquemment la graisse saponifiée qui pouvoit être produite étoit à la potasse réelle : : 100 : 8,16. Je ne remplaçois l'eau qui se vaporisoit que quand la matière étoit presque à siccité. Je finis par obtenir une masse homogène qui avoit les propriétés suivantes : elle étoit presque entièrement soluble dans l'alcool bouillant, la solution n'avoit aucune action sur le tournesol, elle se troubloit abondamment par le refroidissement. Je la fis bouillir dans 5 décilitres d'eau, il se sépara une *matière grasse fluide* à la surface de la liqueur. Je jetai les matières sur un filtre; le liquide filtré fut concentré; il tenoit 1^o. du *principe doux*; 2^o. un *véritable savon alcalin* (1), qui déposa de la matière nacrée; mais il m'a paru contenir proportionnellement moins de margarine que le savon ordinaire: de sorte qu'il paroîtroit qu'il s'étoit saponifié proportionnellement moins de *substance grasse* que de *substance huileuse*. Le savon alcalin déposa de véritable matière nacrée.

Examen de la matière restée sur le filtre.

31. Elle étoit blanche, elle fut bouillie dans trois décilitres d'eau. Il se fit une *émulsion épaisse* et une *matière grasse blanche en partie fluide* se rassembla à la surface de la liqueur.

a. *Matière grasse blanche.*

32. Elle ne tachoit pas le papier aussi facilement que la graisse ordinaire. L'ayant traitée par l'alcool, je me convain-

(1) Il étoit coloré en jaune par un peu de savon qui s'étoit altéré pendant l'opération.

quis qu'elle étoit formée de *graisse non altérée* (1), d'une petite quantité de *sursavons de margarine et de graisse fluide*, et d'un atome de *principe verdâtre*.

b. *Émulsion épaisse.*

33. Elle fut jetée sur un filtre, la liqueur qui passa étoit légèrement laiteuse et contenoit un peu de savon alcalin. La matière restée sur le filtre étoit blanche, opaque; chauffée dans une capsule, elle perdit de l'eau, se fondit en un liquide oléagineux, jaune et transparent; dans cet état elle fut traitée à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. Après cinq ou six lavages, il resta une matière peu soluble dans l'alcool qui avoit les propriétés principales de la graisse non saponifiée. J'obtins du premier lavage refroidi un dépôt pulvérulent de nature grasse; il étoit moins fusible que la graisse; cristallisoit en aiguilles, n'étoit pas très-soluble dans l'alcool, ne rougissoit pas le tournesol; je ne sais à quel corps rapporter cette substance, l'analyse de la graisse pure et de la graisse saponifiée ne m'en ayant jamais offert d'analogue. Le premier lavage filtré fut réuni aux autres lavages. Ceux-ci donnèrent par la concentration et le refroidissement une quantité notable de *sursavon de margarine*. Ils retenoient en dissolution, 1^o. une *graisse fusible* à 25^o centig. environ, qui paroissoit avoir été saponifiée, car elle rougissoit fortement la teinture de tournesol, et étoit très-soluble dans l'alcool; elle ne laissa qu'une petite quantité de potasse par l'incinération;

(1) Cette graisse m'a paru un peu moins fusible que la graisse ordinaire. Elle n'avoit aucune action sur le tournesol; elle ne laissa qu'un atome de chaux par l'incinération.

2°. un peu *de savon alcalin* soluble dans l'eau; 3°. des *atomes de graisse non altérée et de sursavon de margarine*.

34. Il est évident que dans l'expérience précédente la potasse n'avoit saponifié que la quantité de graisse qu'elle peut convertir en savon saturé d'alcali, car il est vraisemblable que les sursavons trouvés dans la matière insoluble dans l'eau (31), s'étoient séparés du savon par l'action de ce liquide sur le savon neutre; cependant, quoi qu'il en soit, plusieurs faits me font croire qu'il est des circonstances où les alcalis peuvent saponifier assez de graisse pour former des sursavons. La seconde expérience m'a mis à même d'observer que de la graisse non saponifiée peut former avec du sursavon et du savon alcalin, sinon un composé chimique, au moins un mélange très-intime qui forme une émulsion avec l'eau, et qui n'a pas la propriété de tacher les étoffes; c'est une émulsion de ce genre qui se produit dans les dégraissages où les corps gras qu'on enlève de dessus les étoffes ne sont pas saponifiés.

TROISIÈME PARTIE.

*Des capacités de saturation de la Margarine et de la Graisse fluide.*I^{re}. SECTION.*Des Savons de Margarine.*§ I^{er}.*Des Savons de Margarine et de Potasse.*

35. **D**ANS mon premier Mémoire sur les corps gras, j'ai dit que les savons de margarine et de potasse étoient formés de

Margarine. 100. 100

Potasse. 18,14. 8,88

en admettant 0,64 de base dans le muriate de potasse. Mais si l'on adopte l'analyse de ce sel par M. Berzelius (1), on a les proportions suivantes :

Margarine. 84,94. 100

Potasse. 15,06. 17,77

Margarine. 91,91. 100

Potasse. 8,09. 8,80

On voit que la margarine sature dans la première combinaison une quantité de base qui contient 3 d'oxygène (2).

(1) Acide muriatique..... 36,6

Potasse..... 63,4

(2) Potassium..... 83

Oxygène..... 17

§ II.

Des Savons de Margarine et de Soude.

36. J'ai mis 20 grammes de margarine dans 80 grammes d'eau, tenant 12 grammes de soude. J'ai fait chauffer, les matières se sont combinées avec facilité, et ont produit un savon fort dur qui est resté sous la forme de grumeaux, quoique la température ait été portée jusqu'à l'ébullition de la liqueur. Le savon a été mis à égoutter, soumis à la presse, puis séché au soleil. On l'a fait dissoudre dans l'alcool bouillant, un résidu de carbonate de soude a été séparé. La dissolution filtrée, bouillante, s'est prise en une belle gelée transparente qui est devenue peu à peu opaque en se refroidissant. Cette gelée, qui étoit le savon de margarine saturé de soude, a été soumise à la presse entre des papiers joseph, afin d'en séparer la liqueur, et avec elle la soude en excès. Lorsque le savon a paru desséché, il a été exposé au soleil.

37. 2 grammes de savon de margarine décomposé par l'acide muriatique, ont donné 1^{gr},76 de margarine parfaitement sèche, et 0^{gr},42 de muriate de soude qui représentent 0^{gr},224 de base, en admettant dans le sel marin 46,6 d'acide, et 53,4 de soude, par conséquent le savon de soude seroit formé de,

| | |
|--------------------|-------|
| Margarine. | 100 |
| Soude. | 12,72 |

Mais si l'on admet que 100 de margarine saturent 3 d'oxygène, on trouve, au lieu de 12,72, 11,68 (1). Je pense qu'on doit

| | |
|-----------------|-------|
| (1) Sodium..... | 74,34 |
| Oxygène..... | 25,66 |

admettre ce nombre, parce qu'il est évident que la pression du savon entre des papiers n'avoit pas suffi pour en séparer tout l'alcali qui étoit en excès et dissous dans l'alcool.

38. Pour déterminer les proportions des élémens de la matière nacrée qu'on obtient du savon de soude et de graisse de porc traité par l'eau, je fis bouillir deux fois de suite dans ce liquide la matière nacrée dont j'ai parlé n^o. 4 de ce Mémoire. Je la fis dessécher, puis dissoudre dans l'alcool bouillant. Celui-ci se prit en masse par le refroidissement. On mit le tout sur un filtre après l'avoir délayé dans l'alcool; on fit sécher le résidu, puis on le décomposa par l'acide muriatique (1) : on trouva qu'il contenoit,

Margarine. 100

Soude. 9,82

C'est-à-dire, à très-peu près les $\frac{1}{7}$ de l'alcali contenu dans la combinaison saturée. Pour savoir si la matière nacrée éprouveroit encore une réduction d'alcali par l'action de l'eau, j'en fis bouillir 10 grammes dans trois litres de ce liquide, je filtrai la liqueur refroidie, et je traitai le résidu par l'alcool bouillant. 2 grammes de matière ainsi traités et parfaitement desséchés ont donné 1^{gr},90 de margarine et 0^{gr},21 de muriate de soude qui représentent 0^{gr},1121 d'alcali; on a en admettant 1^{gr},8879 de margarine sèche,

Margarine. 94,395. . . 100

Soude. 5,605. . . 5,93

(1) 2 grammes donnèrent 0^{gr},335 de muriate de soude, représentant 0,179 de base et 1^{gr},84 de margarine,

Margarine. 90,05

Soude. 8,95

Ce résultat prouve qu'en faisant bouillir le savon de soude dans l'eau, on peut en séparer la moitié de son alcali; mais comme il faut faire plusieurs opérations successives, et employer chaque fois une assez grande quantité d'eau, il est évident que le savon de margarine et de soude est beaucoup plus difficile à décomposer par l'eau que le savon de potasse. Ce résultat et la capacité de saturation de la soude qui est bien plus grande que celle de la potasse explique pourquoi le savon de soude est moins alcalin que celui de potasse.

§ III.

Du Savon de Margarine et de Barite.

39. Je préparai cette combinaison de la manière suivante. Je fis bouillir de l'eau de barite dans un ballon, je la filtrai encore chaude dans un matras à long col, contenant de la margarine et un peu d'eau bouillante. En opérant ainsi j'évitai parfaitement le contact de l'acide carbonique de l'air. Je tins les matières en ébullition pendant deux heures. Puis je fermai le matras, et quand il fut un peu refroidi je décantai la barite qui étoit en excès à la combinaison, et je lavai le savon à l'eau bouillante; puis je le traitai par l'alcool chaud. Celui-ci n'enleva qu'un atome de combinaison qu'il déposa par le refroidissement.

40. 2 grammes de savon de barite donnèrent 0,57 de carbonate de barite qui représentent 0^{sr},444 de base (1). Ce résidu, combiné à l'acide sulfurique, a donné 0^{sr},680 de

| | |
|---------------------------|----|
| (1) Acide carbonique..... | 22 |
| Barite..... | 78 |

sulfate qui représentent $0^{\text{gr}},4488$ de barite (1), ce qui donne

Margarine. $77,56$ 100

Barite. $22,44$ 28,93

Cette quantité de barite contient $3,03$ d'oxygène, si 100 parties de cette base contiennent $10,5$ d'oxygène.

§ IV.

Du Savon de Margarine et de Strontiane.

41. Je le préparai comme le précédent, l'alcool enleva au savon un peu de margarine et un peu de savon neutre. 1 gramme de savon laissa $0^{\text{gr}},235$ de carbonate de strontiane qui représentent $0^{\text{gr}},1678$ de base (2), et ce carbonate donna $0^{\text{gr}},29$ de sulfate qui représentent $0^{\text{gr}},1682$ (3) de base. De là il suit que le savon de strontiane est formé de

Margarine. $83,18$ 100

Strontiane. $16,82$ 20,23.

Cette quantité de strontiane contient $2,94$ d'oxygène, en admettant $14,5$ d'oxygène dans 100 parties de strontiane.

§ V.

Du Savon de Margarine et de Chaux.

42. Je le préparai en mêlant deux solutions aqueuses

| | |
|-------------------------------|-----|
| (1) Acide sulfurique. | 34 |
| Barite. | 66 |
| (2) Acide carbonique. | 40 |
| Base. | 100 |
| (3) Acide sulfurique. | 42 |
| Strontiane. | 58 |

bouillantes de muriate de chaux et de savon de margarine saturé de potasse. Le dépôt fut lavé à l'eau bouillante jusqu'à ce que le lavage ne précipitât plus l'acide oxalique et le nitrate d'argent. Quand il fut parfaitement desséché on trouva que 1 gramme chauffé doucement laissa 0^{gr},17 de carbonate, lequel décomposé par une forte calcination laissa 0^{gr},10 de chaux. Cette chaux ayant été combinée à l'acide sulfurique, donna 0^{gr},24 de sulfate qui représentent 0,5^{gr}.0996 (1) de chaux. Le savon de chaux est donc formé de

| | | |
|--------------------|----------------|-------|
| Margarine. | 90,04. | 100 |
| Chaux. | 9,96. | 11,06 |

La chaux contient 3,11 d'oxygène (2), ce qui est conforme aux résultats précédens.

§ VI.

Des Savons de Margarine et de Protoxide de plomb.

43. Je fis bouillir de la margarine dans du sous-acétate de plomb avec les mêmes précautions que celles dont il a été question à l'article du savon de barite (31); la combinaison étoit fluide dans l'eau bouillante. Après qu'elle eût été épuisée par ce liquide, elle fut traitée par l'alcool; le premier lavage étoit sensiblement acide. Il déposa une quantité notable de savon de plomb par le refroidissement. Le dernier lavage n'étoit presque pas acide, cependant il se troubla

| | |
|---------------------------|-------|
| (1) Acide sulfurique..... | 58,5 |
| Chaux..... | 41,5 |
| (2) Calcium..... | 71,84 |
| Oxygène..... | 28,16 |

assez abondamment, ce qui m'a fait penser qu'un excès de margarine n'étoit pas nécessaire pour dissoudre l'oxide de plomb dans l'alcool bouillant. Le savon de plomb traité par l'acide nitrique me donna la proportion de 100 de margarine à 73,41 d'oxide. Cette quantité de base n'étant pas en rapport avec celle des autres bases qui neutralisent la margarine, et n'étant pas un multiple de la quantité déterminée par le calcul, je soupçonnai que l'alcool avoit dérangé l'économie de la combinaison, ou que la margarine n'avoit pas eu le temps de se saturer d'oxide; en conséquence je préparai de nouveau savon de plomb par le même procédé que ci-dessus, mais je fis bouillir les matières pendant plus longtemps et je fis dessécher le savon au soleil, puis à la température de 100°, j'en décomposai 1^{gr.},70 par l'acide nitrique; j'obtins 0^{gr.},95 de margarine qui laissa, après avoir été brûlée, 0^{gr.},005 d'oxide de plomb et une quantité de nitrate qui donna 0^{gr.},77 d'oxide; si l'on suppose que l'excès de poids des produits de l'analyse est dû à de l'eau retenue par la margarine, on a la proportion de

Margarine. 54,42. . . . 100

Protoxide de plomb. 45,58. . . . 83,78

Or, 83,78 contenant 5,98 d'oxigène (1), on doit considérer la combinaison dont nous venons de parler, comme un sous-savon.

44. J'ai préparé un savon neutre d'oxide de plomb, en mêlant deux solutions aqueuses bouillantes de nitrate de plomb et de savon saturé de potasse. Le précipité lavé jus-

(1) Plomb. 100

Oxigène. 7,7

qu'à ce que l'eau du lavage ne se colorât plus par l'hydrogène sulfuré, fut ensuite exposé pendant douze heures à un soleil ardent. 0^{gr},9 de ce savon donnèrent 0^{gr},635 de margarine sèche et 0^{gr},265 de litharge, ce qui donne la proportion suivante,

Margarine. 70,55. . . . 100

Oxide de plomb. 29,45. . . . 41,73

Or la quantité d'oxide est sensiblement la moitié de celle contenue dans le sous-savon, cette analyse confirme donc celle de ce dernier, et la margarine neutralise un poids d'oxide de plomb qui contient 2,98 d'oxigène.

2^e. SECTION.

Des Savons de Graisse fluide.

45. Les expériences que j'ai entreprises pour déterminer la capacité de saturation de la graisse fluide, quoique plus nombreuses que celles qui ont eu l'analyse des savons de margarine pour objet, ne sont pas aussi satisfaisantes dans leur ensemble; c'est pourquoi je décrirai les déterminations que j'ai faites avec des graisses fluides extraites à des époques différentes de deux échantillons de savon de graisse de porc. Je désignerai l'une des graisses fluides par la lettre A, et l'autre par la lettre B.

46. *La graisse fluide A* n'avoit presque pas d'odeur, elle étoit légèrement colorée en roux; à 20°, elle étoit encore fluide. Sa pesanteur spécifique étoit de 0,899, l'eau pesant 1,000. *La graisse fluide B*, presque incolore, avoit une odeur rance, une pesanteur spécifique de 0,898, elle se congeloit à 6°.

§ Ier.

Du Savon de Graisse fluide et de Barite.

47. Je mis dans trois décilitres d'eau bouillante plusieurs grammes de *graisse fluide* A avec du carbonate de barite, et je fis concentrer presque à siccité; il y eut dégagement de gaz acide carbonique, union de la graisse avec la barite et dissolution d'un atome de matière jaune amère dans l'eau. Cette opération fut répétée plusieurs fois. Je traitai le résidu insoluble par l'alcool bouillant et je filtrai; par le refroidissement, il se déposa *du savon de barite neutre*, qui fut séché au soleil, et puis à 100°. 1 gramme de ce savon calciné dans un creuset de platine laissa 0^{gr}.27 de cendre, laquelle donna 0^{gr}.324 de sulfate de barite qui représentent 0,21384 de base, donc

| | | |
|-------------------------|---------------|-------|
| Graisse fluide. | 78,616. . . . | 100 |
| Barite. | 21,384. . . . | 27,20 |

47 *bis*. Je répétai la même opération *sur la graisse fluide* B. Les phénomènes furent les mêmes : 0^{gr}.87 de savon donnèrent 0,28 de sulfate qui représentent 0^{gr}.1848 de base, donc

| | | |
|-------------------------|------------------------------|-------|
| Graisse fluide. | 0 ^{gr} .6852. . . . | 100 |
| Barite. | 0 ^{gr} .1848. . . . | 26,97 |

48. On mit de la graisse fluide B dans de l'eau de barite bouillante. On tint les matières en contact pendant deux heures : après quoi on renouvela l'eau de barite et on fit bouillir de nouveau. Le savon qu'on obtint fut pressé entre des papiers, puis traité par l'alcool bouillant. Celui-ci déposa un peu de savon neutre en refroidissant, et retint un

atome de graisse fluide. Le savon lavé à l'alcool et complètement desséché, a donné

| | |
|-------------------------|-------|
| Graisse fluide. | 100 |
| Barite. | 26,92 |

49. Des expériences antérieures à celles dont je viens de parler, m'ayant donné le même résultat que celle du n^o. 47 *bis*, j'en conclus que 100 de graisse fluide neutralisent une quantité de barite qui contient 2,83 d'oxygène.

§ II.

Du Savon de Graisse fluide et de Strontiane.

50. Je préparai ce savon avec de la *graisse fluide* A et du carbonate de strontiane, de la même manière que le savon de barite l'avoit été (47). Les phénomènes furent les mêmes, 0^{gr},400 de ce savon donnèrent 0^{gr},112 de sulfate de strontiane qui représentent 0,06496 de base, donc

| | |
|-------------------------|-------|
| Graisse fluide. | 100 |
| Strontiane. | 19,38 |

51. On prépara du savon de strontiane avec l'eau de cette base et *la graisse fluide* B. Ce composé lavé avec vingt fois son poids d'alcool bouillant donna 100 de graisse fluide et 18,13 de strontiane; mais m'étant aperçu que l'alcool n'avoit pas dissous toute la graisse fluide en excès qu'il contenoit, je le fis bouillir sept autres fois avec l'alcool: le dernier lavage, au lieu d'être acide comme l'avant-dernier, étoit très-légèrement alcalin; 0^{gr},5 de savon ainsi traité fournirent 0^{gr},14 de sulfate de strontiane qui représentent 0,08124 de base, donc

| | |
|-------------------------|-------|
| Graisse fluide. | 100 |
| Strontiane. | 19,38 |

Ce qui est le même résultat que celui du n^o. 50.

52. 100 de graisse fluide neutralisent donc une quantité de strontiane qui contient 2,81 d'oxygène.

§ III.

Du Savon de Graisse fluide et de Protoxide de plomb.

53. Je le préparai en faisant bouillir pendant deux heures du sous-acétate de plomb avec de *la graisse fluide* A. Le savon séché se ramollissoit quand on le pétrissoit entre les doigts; chauffé avec précaution sur un bain de sable, il se fondoit parfaitement. Dans cet état il étoit transparent. En l'incinérant dans une capsule de platine et reprenant le résidu par l'acide nitrique pour oxider le métal qui pouvoit avoir été réduit, on le trouva composé de

| | |
|-----------------------------|--------|
| Graisse fluide. | 100 |
| Protoxide de plomb. | 104,08 |

Pour savoir si ce savon avoit été saturé d'oxide, je fis bouillir ce qui m'en restoit avec du sous-acétate de plomb pendant une heure. Le savon décomposé par l'acide nitrique donna absolument le même résultat que le précédent. Or, si nous admettons que 100 parties de graisse fluide neutralisent une quantité de base qui contient 2,81 d'oxygène, 100 parties de graisse fluide devront neutraliser 39,30 de protoxide de plomb. Or, en multipliant cette quantité par 2, 2,5 et 3, on a 78,6, 98,25 et 117,9 qui ne correspondent pas à l'analyse.

54. 3 grammes de graisse fluide B furent bouillis pendant

six heures et à deux reprises dans un demi-litre de sous-acétate de plomb. Le savon qui en provint contenoit :

Graisse fluide. 100

Protoxide de plomb. 103,33

Il fut bouilli pendant six heures avec du sous-acétate de plomb qu'on renouveloit de temps en temps. 0^{gr},58 de savon traités par l'acide nitrique ont donné précisément 0,27 de graisse fluide et 0^{gr},31 de protoxide de plomb, donc

Graisse fluide. 100

Protoxide de plomb. 114,81

La quantité de base est assez rapprochée de 117,9 pour faire croire que 100 de graisse fluide en réagissant pendant assez long-temps sur le sous-acétate de plomb peuvent en séparer une quantité de base qui contient trois fois autant d'oxigène que la quantité qui est nécessaire pour les neutraliser.

§ IV.

Du Savon de Graisse fluide et de Potasse.

55. Dans mon second Mémoire, j'ai fait voir que la graisse fluide s'unissoit à l'eau de potasse avec la plus grande facilité. Le savon qui en résulte est blanc et mou. Il attire l'humidité de l'air. Mis dans l'eau, il se gonfle, devient gélatineux, demi-transparent et finit par se dissoudre complètement si le liquide est en quantité suffisante. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Il ne se dissout pas dans plusieurs dissolutions salines et dans l'eau de potasse concentrée. Il est décomposé par les eaux de chaux, de strontiane et de barite, et par tous les sels dont les bases forment avec la graisse fluide un savon insoluble. Il l'est par la plupart des acides,

même le carbonique. Sa dissolution aqueuse peut se réduire en partie en sur-savon et en alcali : le sursavon qui se dépose sera l'objet d'un examen particulier (1).

56. La difficulté de déterminer directement par l'analyse la proportion des élémens du savon de potasse m'a engagé à suivre un procédé synthétique. En conséquence j'ai préparé une solution de potasse à l'alcool qui ne contenoit que des atomes d'acide carbonique et muriatique et dont l'alcali réel m'étoit bien connu, j'ai fait bouillir cette solution avec de la graisse fluide A jusqu'à saturation. 100 parties de graisse ont été dissoutes par 15,64 de potasse qui contiennent 2,65 d'oxygène. J'ai répété la même expérience avec la graisse fluide B, et j'ai trouvé que 100 de cette graisse se combinoient à 16 de potasse pour former un savon soluble. Cette quantité d'alcali contient 2,72 d'oxygène (2); quoi qu'il en soit, j'ai tout lieu de penser que le véritable rapport des élémens de savon de graisse fluide et de potasse est celui de 100 de graisse à 16,58 de base. Celle-ci contient 2,82

(1) J'examinerai en même temps ces questions : 1°. La graisse fluide telle que je l'ai obtenue étoit-elle aussi pure qu'il est possible de la préparer; ou une substance grasse acide (*) que j'en ai retirée, y existoit-elle toute formée? Dans ce cas la graisse de porc se convertiroit par la saponification en trois substances grasses acides, et la détermination de la proportion des principes du savon de graisse fluide, que je donne dans ce Mémoire, se rapporteroit à la combinaison de la graisse fluide avec une autre substance grasse acide. 2°. J'examinerai si la graisse fluide éprouve quelque changement de la part de l'air, et si elle peut se convertir en margarine.

(2) Une expérience analogue faite il y a plus de deux ans m'avoit donné le rapport de 100 à 18,5.

(*) Cette substance, cristallisable, étoit plus fusible que la margarine, et avoit moins de capacité de saturation que cette dernière substance.

d'oxygène. *Voyez* la note qui se trouve à la suite de ce Mémoire.

§ V.

Du Savon de Graisse fluide et de Soude.

57. Il est solide et dur; il ne m'a pas paru attirer l'humidité de l'air, au moins dans la circonstance où cela arrive au savon de potasse. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau.

58. 100 parties de graisse fluide A ont été dissoutes par une solution de soude à l'alcool qui tenoit 10,11 parties d'alcali pur et des atomes d'acide carbonique et muriatique. Or, 10,11 de soude contenant 2,59 d'oxygène, il s'ensuit que ce résultat s'accorde parfaitement avec l'expérience rapportée au n^o. 56, dans laquelle 100 de graisse fluide A ont été dissous par 15,64 de potasse qui contiennent 2,65 d'oxygène. Si l'on admet que 100 de graisse fluide neutralisent une quantité de soude représentant 2,82 d'oxygène, on aura le rapport de 100 de graisse fluide à 10,98 de soude au lieu de celui de 100 à 10,11.

§ VI.

De plusieurs autres Savons.

59. En mêlant une dissolution chaude de savon de graisse fluide A et de potasse, avec du muriate de chaux, du sulfate de magnésie, du sulfate de zinc, du sulfate de cuivre, du sulfate de cobalt, du sulfate potasse de nickel, du muriate de chrome, j'obtins des savons que je vais faire connoître.

60. *Savon de chaux.* Il étoit blanc et pulvérulent quand

il étoit sec. Il se fondit à une douce chaleur et devint demi-transparent. La cendre d'un gramme de savon traitée par l'acide sulfurique donna 0^{gr},212 de sulfate qui représentent 0^{gr},08798 de chaux, donc

Graisse fluide. 91,202. . . 100

Chaux. 8,798. . . 9,64

Cette dernière quantité contient 2,71 d'oxigène.

61. *Savon de magnésie.* Il se ramollissoit entre les doigts, il étoit en grumeaux un peu translucides. 1 gramme décomposé par la chaleur donna 0^{gr},07 de base, donc

Graisse fluide. 93. . . . 100

Magnésie. 7. . . . 7,52

La dernière quantité contient 2,88 d'oxigène en admettant avec M. Hisinger que 100 de magnésie renferment 38,3 d'oxigène.

62. *Savon de zinc.* Il étoit blanc, fusible à une température inférieure à 100°. 0^{gr},929 de savon bien desséché charbonnés au bain de sable, puis incinérés, ont laissé un résidu qui a été repris par l'acide nitrique, et qui a donné 0^{gr},120 d'oxide, donc

Graisse fluide. 100,00

Oxide de zinc. 14,83

qui contiennent 2,90 oxigène (1).

63. *Savon de cuivre.* Il étoit d'un beau vert, la chaleur du soleil le faisoit couler. A 100° il étoit parfaitement fluide. Il fut séché au bain de sable jusqu'à ce qu'il présentât une

(1) Zinc. 100
Oxigène. 24,4

fonte bien tranquille, dans laquelle on n'apercevoit pas de globules aqueux; ensuite on en prit 0^{gr},94, et on les exposa sur un bain de sable à une température graduée qui fut poussée jusqu'au rouge. Le savon dégagea d'abord de la vapeur d'eau et une pellicule rouge de protoxide ou de cuivre réduit apparut dans sa masse : il avoit alors une couleur vert bouteille. Enfin, il devint d'un jaune brun et se charbonna. Le résidu fut chauffé au rouge, puis traité par l'acide nitrique; le nitrate décomposé laissa 0^{gr},115 de peroxide, par conséquent le savon étoit formé de

Graisse fluide. 100

Peroxide de cuivre. 13,93

Cette quantité d'oxide contient 2,78 d'oxigène (1).

64. Il est remarquable que la graisse fluide ainsi que la margarine s'unissent à l'aide de la chaleur au peroxide de cuivre noir bien sec, et forment des combinaisons colorées en vert. Ce résultat établit un nouveau rapport entre les acides huileux et les corps oxigénés qui donnent avec la même base des composés colorés.

65. *Savon de cobalt.* Il fut long-temps à se séparer du liquide où il s'étoit formé. Enfin, lorsque ses molécules se réunirent, il parut d'abord d'un vert bleuâtre, et ensuite il passa au vert. J'ignore si la couleur jaune que la graisse fluide pouvoit avoir contractée par son exposition à l'air ne contribuoit pas à lui donner cette couleur, car il ne seroit pas impossible que ce savon fût bleu dans son état de pureté.

(1) Cuivre. 100
Oxigène. 25

66. *Savon de nickel.* Ainsi que le précédent il fut longtemps à se séparer de la liqueur où il s'étoit formé; il étoit d'un vert jaune très-agréable.

67. *Savon de chrome.* Il étoit violet, il conserva une certaine mollesse pendant quelques jours, il devint enfin tout-à-fait solide, par son exposition à l'air sec.

Conséquences principales de cette 3^e. Partie.

68. Si les expériences qui ont pour objet de déterminer la proportion des principes des savons de graisse fluide, n'ont pas donné des résultats aussi précis que ceux qui ont été déduits de l'analyse des savons de margarine, cependant ces expériences sont suffisantes pour établir que la margarine et la graisse fluide ont la plus parfaite analogie avec les acides, que, comme eux, elles ont des capacités de saturation déterminées et que leurs combinaisons avec les bases salifiables doivent être considérées comme formant une classe distincte de sels. Une conséquence de cette manière de voir, c'est que l'art du savonnier consiste à convertir, au moyen des alcalis, des corps gras en acides huileux, et ces acides en composés qui sont assujétis à des proportions définies. L'observation que j'ai faite sur la possibilité d'opérer cette conversion avec la quantité d'alcali strictement nécessaire pour saturer les acides huileux qu'une quantité donnée de graisse est susceptible de produire, et la détermination des capacités de saturation de la margarine et de la graisse fluide, ainsi que l'analyse des savons ordinaires, me permettent d'établir les bases fondamentales de cet art.

NOTE

Sur la composition du Savon de graisse de porc et de potasse.

1. Du savon de graisse de porc et de potasse fut soumis à la presse, jusqu'à ce qu'il parût ne plus rien céder d'humidité au papier joseph. 5^{gr}.70 de ce savon décomposé par l'acide muriatique donnèrent 3^{gr}.77 de graisse saponifiée, et 1^{gr}.34 de muriate de potasse qui représentent 0^{gr}.8495 d'alcali, donc

Graisse saponifiée. 100

Potasse. 22,53

Ce savon contenoit 18,95 d'eau pour 100.

2. Une portion du savon fut soumise de nouveau à la presse, et cela à plusieurs reprises. 1 gr. de savon ainsi pressé donna 0^{gr}.724 de graisse saponifiée, et 0^{gr}.25 de muriate de potasse qui représentent 0^{gr}.1585 de base, donc

Graisse saponifiée. 100

Potasse. 21,89

Ce savon ne contenoit que 11,75 d'eau pour 100.

3. Il me paroît résulter de ces analyses que le savon de graisse de porc et de potasse, contient une quantité d'alcali qui excède la quantité nécessaire pour neutraliser la margarine et la graisse fluide qui constituent la graisse saponifiée, car la margarine dont la capacité de saturation est plus grande que celle de la graisse fluide ne neutralise par 100 que 17,77 de potasse au plus.

4. J'ai cherché à connoître par la synthèse la composition du savon. En conséquence j'ai préparé deux solutions aqueuses de potasse dont la quantité d'alcali pur avoit été soigneusement déterminée. Dans une expérience, 100 parties de graisse saponifiée ont été dissoutes à chaud par 15,6 de potasse; et dans l'autre, 100 de graisse saponifiée l'ont été par 15,4. Or, si nous comparons ces résultats avec la capacité de saturation de la graisse fluide déduite de l'expérience (n^o. 56), nous verrons que la graisse saponifiée, quoique contenant de la margarine, a une capacité moins grande que la graisse fluide. De là il nous paroît suivre que la potasse peut dissoudre une plus grande quantité de graisse saponifiée que celle nécessaire pour la neutraliser, que par conséquent les savons neutres de margarine et de graisse fluide peuvent dissoudre de la margarine et de la graisse fluide ou des sursavons de ces acides (1). Il est vraisemblable que la potasse, dans l'expérience rapportée n^o. 56, a dissous un excès de graisse fluide. Je suis porté d'après cela à penser que la détermination de la capacité de saturation de la graisse fluide conclue de l'analyse des savons de barite et de strontiane, est préférable à celle conclue de la solubilité de la graisse fluide dans la potasse, conséquemment il est très-probable que 100 de graisse fluide neutralisent 16,58 de potasse.

5. Puisque la potasse peut dissoudre au moins autant de graisse saponifiée que de graisse fluide pure, il faut en con-

(1) Cela explique comment il arrive que quand on a mêlé une solution alcoolique de sursavon de graisse fluide et de potasse avec du tournesol, l'addition de l'eau fait passer au bleu la couleur rouge du mélange, sans précipiter de sursavon, au moins sur-le-champ. Voyez mon 2^e. Mémoire, n^o. 28.

clure, ainsi que je l'avois soupçonné dans mon second Mémoire, qu'il existe une affinité réelle entre certains savons de différens acides huileux.

6. J'ai trouvé dans une expérience que 100 de graisse de porc saponifiée étoient dissous à chaud par 10,29 de soude qui tenoit un peu d'acide muriatique.

7. Si la proportion de la margarine et de la graisse fluide dans la graisse saponifiée étoit connue, rien ne seroit plus facile à déterminer que le rapport où cette dernière se trouve unie à l'alcali dans le savon de graisse de porc parfaitement neutre. Mais faute de cette connoissance, et d'après les résultats mentionnés dans cette note, nous sommes obligés d'avouer que nous ignorons ce rapport; cependant on peut conclure qu'il ne doit guère différer de celui de 100 à 17. J'avois pensé qu'en lavant le savon de potasse avec une eau saturée de muriate de potasse, on pourroit en séparer l'excès d'alcali; mais il s'est présenté dans le cours de l'expérience plusieurs difficultés qui m'ont obligé d'ajourner ce travail.

NOTA. Des expériences faites quatre mois après la lecture de ce Mémoire à l'Institut, sur la proportion du savon de graisse fluide et de barite, m'ont donné des résultats très-différens de ceux qui sont exposés dans ce Mémoire: j'ai trouvé ce savon composé de 100 de graisse fluide et de 30 à 33 de barite, au lieu de 26,97 de barite, trouvé précédemment. J'ignore absolument la cause de cette différence.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur les Corps gras , et particulièrement sur leurs combinaisons avec les Alcalis.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

Des Corps qu'on a appelés adipocire , c'est-à-dire , de la Substance cristallisée des calculs biliaires humains , du Sperma-ceti et de la Substance grasse des cadavres.

Présenté à la 1^{re}. Classe de l'Institut , le 19 septembre 1814.

PAR M. CHEVREUL.

I. **F**OURCROY a dit que la matière grasse en laquelle se convertissent les corps des animaux enfouis dans la terre étoit une espèce de savon ammoniacal dont on pouvoit séparer, au moyen des acides, une substance qu'il a appelée *adipocire*, parce qu'elle lui sembloit tenir le milieu entre la cire et la graisse, sans être cependant ni l'une ni l'autre. Fourcroy a donné ensuite le même nom à la substance cristallisée des calculs biliaires humains et au spermaceti; et quoiqu'il eût observé que ces corps avoient une fusibilité différente et qu'ils n'étoient pas également solubles dans l'alcool, cependant il les a regardés comme de simples variétés d'une

même matière. Mes expériences prouvent que la substance des calculs et le spermaceti ne peuvent être confondus dans une même espèce, et qu'ils diffèrent tous deux extrêmement de l'adipocire. Elles prouvent de plus que ce dernier est un corps composé.

PREMIÈRE PARTIE.

De la Substance cristallisée des calculs biliaires humains.

2. Cette substance purifiée par l'alcool est sous la forme d'écaillés blanches brillantes qui n'ont ni odeur ni saveur. Elle paroît se fondre à la température de 137° . Elle se cristallise, par le refroidissement, en lames rayonnées.

3. 2 grammes de substance des calculs ont été distillés. Ils se sont fondus en dégageant un peu de vapeur aqueuse. La matière est entrée en ébullition; elle s'est d'abord colorée en jaune, puis en brun; elle n'a laissé qu'un atome de charbon. Presque tout le produit de la distillation étoit liquide et huileux; ce qui me surprit, c'est qu'il ne rougissoit pas le papier de tournesol, et cependant il ne contenoit pas d'ammoniaque. La portion qui avoit distillé la première étoit incolore; la dernière portion étoit colorée en jaune-roux. Je serois porté à croire que dans ce produit il y avoit une partie de la substance non dénaturée qui étoit unie à une huile empyreumatique. Il est vraisemblable que tous les corps gras ne se décomposent qu'en partie par la distillation.

4. 100 grammes d'alcool à 0,816 bouillant en ont dissous 18 de substance des calculs. 100 grammes d'alcool à 0,840

n'en ont dissous que 11,24; la solution n'avoit aucune action sur le tournesol et l'hématine.

5. 1 gramme de substance fut mis dans 30 grammes d'eau tenant 1 gramme de potasse à l'alcool. On fit bouillir pendant 24 heures dans un matras de deux litres de capacité, en ayant soin de remplacer l'eau qui se vaporisoit; la liqueur mousoit beaucoup par l'agitation, quelques flocons jaunes s'en étoient séparés par le repos, mais presque toute la matière avoit conservé sa forme cristalline. On ajouta 4 grammes de potasse et on continua de faire bouillir pendant quinze jours, au moins 6 à 7 heures chaque jour. Après ce temps il y avoit *un dépôt en partie gélatineux*. On étendit d'eau et on filtra; la liqueur filtrée fut évaporée; ayant été concentrée elle se prit en gelée par le refroidissement. Je crus d'abord que cette gelée étoit un savon; mais l'ayant édulcorée, puis traitée par l'acide muriatique et la potasse, je la reconnus pour être une combinaison de potasse et de silice. Le lavage de cette gelée contenoit la même combinaison dissoute dans un excès d'alcali. La liqueur d'où cette gelée s'étoit séparée ayant été concentrée à plusieurs reprises, en donna de nouvelle, par le refroidissement. Enfin quand elle eut cessé d'en déposer, elle fut neutralisée par l'acide muriatique; elle se troubla très-légèrement et ne déposa que quelques centigrammes de silice légèrement colorée en jaune, la liqueur filtrée fut évaporée à siccité, le résidu céda à l'alcool des traces d'une matière jaune soluble dans l'eau et d'une matière huileuse orangée; et il resta du muriate de potasse pur.

5 *bis*. Le dépôt en partie gélatineux qui ne s'étoit pas

dissous dans la potasse (5) fut lavé à l'eau bouillante, puis séché; il avoit dans quelques parties une couleur un peu rosée, une portion étoit en lamelles brillantes, on en fit bouillir 0^{gr},50 dans l'alcool; il y en eut 0^{gr},38 de dissous, et 0^{gr},11 d'un résidu formé de silice et d'un atome de fer. La liqueur alcoolique ne rougissoit pas la teinture de tournesol et ne changeoit pas la couleur de l'hématine. Suffisamment concentrée, elle dépositoit par le refroidissement des écailles brillantes semblables au calcul biliaire non altéré. Ces cristaux ne se fondoient pas dans l'eau bouillante. Ils ont exigé pour leur fusion autant de chaleur que ce dernier et n'ont pas laissé plus de cendre. D'après les essais qu'il m'a été permis de faire, je n'ai pu reconnoître aucune différence entre ces corps. Je conclus donc de là que dans les circonstances où j'ai opéré, la substance cristallisée des calculs biliaires n'est pas susceptible de se saponifier (1) : ce résultat est conforme à celui de M. Powel, et contraire à ceux de Fourcroy et de M. Bostock.

SECONDE PARTIE.

Du Sperma-ceti.

§ Ier.

6. Le sperma-ceti est sous la forme de lames brillantes; il a peu d'odeur. Il se fond à 44° 68 centig.

7. 5 grammes de sperma-ceti distillés se sont fondus et ont

(1) Je me propose d'examiner si la saponification peut avoir lieu dans le digesteur distillatoire, et si l'alcool de potasse n'auroit pas plus d'action que la solution aqueuse de cet alcali.

exhalé une vapeur qui s'est condensée en liquide jaunâtre dans le ballon adapté à la cornue; ce liquide s'est figé, après la distillation, en cristaux lamelleux qui pesoient 4^{gr},5 (1); il a passé ensuite une matière brune qui ne différoit de la précédente que par sa couleur; elle pesoit 0^{gr},2. Il s'est produit de plus une eau acide, et une huile empyreumatique. Le charbon pesoit 0^{gr},05.

8. 100 grammes d'alcool bouillant d'une pesanteur de 0,816 ont dissous 3^{gr},65 de sperma-ceti dans une expérience, et dans une autre, antérieure à celle-ci, 100 grammes en avoient dissous 6^{gr},9. Cette solution se troubla abondamment par le refroidissement, et déposa des lames brillantes. Elle n'avoit aucune action sur la teinture de tournesol, ce qui distingue le sperma-ceti de la margarine avec laquelle il a d'ailleurs quelques rapports physiques.

§ II.

Saponification du Sperma-ceti.

9. 30 grammes de sperma-ceti furent mis dans un ballon avec 120 grammes d'eau et 18 grammes de potasse à l'alcool. Par la chaleur le sperma-ceti se fondit et gagna la surface de l'eau. On fit digérer pendant huit heures à une température de 90 à 98°, et on eut soin d'agiter les matières de temps en temps, afin d'en faciliter la réaction. On les abandonna sur un bain de sable chaud. Après quinze heures, la

(1) M. Thouvenel a regardé ce produit comme du sperma-ceti non altéré, et cela est vraisemblable; cependant je ferai observer qu'il en diffère par plus de fusibilité, car il se fond à 23,5.

liqueur étoit recouverte d'une couche de sperma-ceti, et elle tenoit en suspension une matière blanche qui la faisoit ressembler à une émulsion. Cela m'ayant fait croire que la saponification n'étoit pas complète, je fis digérer les matières pendant cinq jours. Je finis par obtenir une masse visqueuse demi-transparente qui exhaloit une odeur aromatique analogue à celles de certains fromages ou beurres forts. Par le refroidissement cette masse devint opaque, acquit plus de solidité et se sépara d'une eau-mère colorée en jaune.

§ III.

Examen de l'Eau-mère du savon de Sperma-ceti.

10. Elle fut saturée par l'acide tartarique : elle laissa déposer des flocons que je pris d'abord pour une matière grasse ; mais les ayant examinés, je les trouvai en grande partie formés de silice, laquelle provenoit du vaisseau dans lequel on avoit opéré. La silice ne tenoit qu'un atome de matière grasse. La liqueur filtrée fut distillée ; elle donna une très-petite quantité d'*acide acétique*, et un résidu recouvert de quelques gouttelettes d'*une huile jaune* que je séparai du tartrate acide de potasse au moyen de l'alcool. Ce liquide, filtré et évaporé, ne laissa qu'une trace de matière huileuse rousse amère que je n'ai pu examiner faute d'une quantité suffisante.

§ IV.

Analyse du Savon de Sperma-ceti.

11. Le savon fut délayé dans trois litres d'eau et exposé

à la température de 100°. Il ne fut pas dissous, mais la liqueur en se refroidissant déposa beaucoup de flocons opaques, ce qui prouve qu'une partie de la matière avoit été dissoute ou extrêmement divisée. *La matière qui étoit en suspension étoit brillante et avoit un aspect nacré.* On la recueillit sur plusieurs grands filtres, parce qu'on avoit observé que la liqueur passoit très-difficilement au travers du papier. La filtration dura quatre mois.

ARTICLE PREMIER.

Examen de la matière brillante séparée du savon de Sperma-ceti.

12. Rassemblée sur les filtres et encore humide, elle étoit sensiblement nacrée; mais ayant été mise sécher dans des capsules, elle devint jaune et acquit la demi-transparence de la corne. Dans cet état elle ne ressembloit plus au sursavon de margarine que j'ai appelé *matière nacrée*: elle fut traitée à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, il ne resta qu'un léger résidu brun; ce qui fut dissous étoit le savon de *sperma-ceti et de potasse*. Il se déposa en partie de l'alcool par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles qui se réunirent en étoiles. Le résidu étoit formé de *savons de sperma-ceti à bases de chaux et d'oxide de fer*, et de plus de *carbonate de chaux, d'alumine, de silice et de potasse*.

13. Lorsqu'on eut retiré par la concentration et le refroidissement de l'alcool, la plus grande partie du savon qu'il contenoit, on purifia celui-ci en le faisant redissoudre dans l'alcool bouillant; ce qui se déposa par le refroidissement fut égoutté et pressé entre des papiers.

14. 5 grammes de savon furent décomposés par l'acide muriatique. On obtint 0^{gr},54 de muriate de potasse contenant 0^{gr},3424 d'alcali, et un corps gras que j'appellerai *sperma-ceti saponifié*, pesant 4^{gr},20. Si la perte de 0^{gr},4576 est due à l'eau, le savon est formé de

| | | |
|--------------------------------|-----------------|------|
| Sperma-ceti saponifié. | 92,462. | 100 |
| Potasse. | 7,538. | 8,15 |

15. Le savon de sperma-ceti est blanc, il n'a pas de saveur alcaline bien sensible.

16. L'alcool qui en a été saturé à la température de l'ébullition, se prend en masse par le refroidissement. Cette solution rougit légèrement l'hématine et n'a aucune action sur le tournesol; en cela elle diffère beaucoup de la solution de sursavon de margarine.

17. Lorsqu'on met 1 décig. de savon dans 500 grammes d'eau froide, il se gonfle et devient demi-transparent. Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures, une partie du savon reste en suspension, et une autre partie se fond et se rassemble à la surface de l'eau. Si l'on filtre la liqueur refroidie et si on la fait évaporer, on obtient un résidu pesant 2 centigrammes; c'est du sous-carbonate de potasse ne retenant pas ou qu'infiniment peu de matière grasse. Il suit de là *que le savon de sperma-ceti est insoluble dans l'eau, et qu'il cède à ce liquide bouillant une quantité notable d'alcali*: Pour savoir jusqu'à quel point cette décomposition s'étendoit, je fis bouillir tout le savon qui me restoit dans l'eau; je n'obtins pas proportionnellement autant de matière fondue que dans l'expérience précédente, parce que vraisemblablement l'eau n'étoit pas en aussi grande quantité.

Presque tout le savon fut changé en matière gélatineuse, ressemblant à de l'alumine : celle-ci dissoute dans l'alcool rougissoit légèrement le tournesol, elle ne changeoit pas la teinture d'hématine; mais par l'addition d'eau la couleur passoit au pourpre. Trois analyses de cette matière m'ont donné pour résultat moyen,

Sperma-ceti saponifié. 100

Potasse. 5,48

Quant à la matière qui s'étoit fondue, j'ai observé qu'elle devenoit gélatineuse quand on la laissoit refroidir dans l'eau où elle avoit bouilli, qu'elle contenoit moins d'alcali que la précédente. Une analyse faite sur une très-petite quantité qui étoit gélatineuse m'a donné la proportion de

Sperma-ceti saponifié. 100

Potasse. 4

Examen du Sperma-ceti saponifié.

18. Il est insipide et inodore; il m'a paru se fondre entre le 44 et le 46° ainsi que le sperma-ceti pur, ce qui est remarquable, car c'est peut-être la seule propriété commune que ces deux corps possèdent. Quand il se refroidit, il ne cristallise pas en lames brillantes comme le fait le sperma-ceti.

19. Il est insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant en dissout plus que son poids. En se refroidissant, il dépose des cristaux lamelleux brillants, et ensuite il se prend en masse : cette solution rougit la teinture de tournesol, mais moins fortement que la margarine. La grande solubilité de cette substance dans l'alcool, et son action sur le tournesol la

distinguent du sperma-ceti et la font congénère de la margarine.

20. Pour savoir si le sperma-ceti saponifié pouvoit se combiner à une plus grande quantité de potasse que celle déterminée dans l'expérience du n^o. 14, j'en mis 4 grammes dans 16 grammes d'eau, tenant 2^{gr},2 de potasse à l'alcool; je fis chauffer jusqu'à l'ébullition. La combinaison se fit avec la plus grande facilité, et la matière devint gélatineuse et demi-transparente; mais elle refusa de se dissoudre. Par le refroidissement elle devint opaque et blanche; après qu'elle eut été pressée entre des papiers, elle pesoit 5^{gr},17. L'eau-mère d'où elle avoit été séparée, ne contenoit pas de sperma-ceti saponifié. Le savon fut dissous dans l'alcool bouillant, et ce qui se déposa fut mis sur un filtre et lavé à plusieurs reprises avec l'alcool froid, et ensuite soumis à la presse. 1^{gr},7 de savon ainsi préparé, décomposé par l'acide muriatique, donna 0^{gr},185 de muriate de potasse représentant 0^{gr},117 d'alcali et 1^{gr},410 de sperma-ceti saponifié, c'est-à-dire,

Sperma-ceti saponifié. 92,33. . . 100

Potasse. 7,67. . . . 8,29

Ce résultat est sensiblement le même que celui du n^o. 14, et l'on doit observer que la perte est à très-peu près la même dans les deux analyses, car dans la première on a 9,15 pour 100, et dans la seconde 10,17. Ce rapport semble prouver que le savon de sperma-ceti contient environ 1 dixième de son poids d'eau.

ARTICLE II.

Examen de la liqueur aqueuse, d'où la matière brillante s'étoit séparée (11).

21. Cette liqueur filtrée fut concentrée et décomposée par l'acide tartarique. On versa le tout sur un filtre et on y passa de l'eau froide à plusieurs reprises. Les liquides qu'on obtint donnèrent à la distillation un produit un peu odorant qui étoit recouvert d'une pellicule grasseuse. Le résidu étoit légèrement coloré. Il fut concentré dans une capsule et traité par l'alcool. Celui-ci se colora en jaune, et ne se troublait pas quand on le mêloit avec l'eau; il ne laissa que quelques centigrammes de résidu après qu'il eut été évaporé. L'alcool appliqué à ce résidu en sépara une matière brune et a dissous une combinaison *de principe colorant jaune, de matière grasse, de potasse et d'acide tartarique*. Quand cette combinaison étoit en dissolution dans l'eau, et qu'on y appliquoit l'acide muriatique, on en séparoit de la matière grasse et on trouvoit du muriate de potasse dans la liqueur. L'alcool ne contenoit pas de principe doux des huiles, et comme on n'en a pas trouvé dans l'eau-mère du savon (10), il faut en conclure que ce principe n'est pas produit dans la réaction de l'alcali sur le sperma-ceti.

22. La matière qui étoit restée sur le filtre n^o. 21, et qui avoit été lavée à plusieurs reprises avec de l'eau froide, fut mise dans l'alcool; on sépara le tartrate qui n'avoit pas été dissous par l'eau. On fit concentrer l'alcool, on le mêla ensuite avec de l'eau, et on fit chauffer; une matière fluide huileuse vint nager sur la liqueur; cette matière se figea en

refroidissant et la liqueur qui étoit demi-transparente devint tout-à-fait opaque et comme gélatineuse; elle fut filtrée et évaporée. Le résidu qu'elle laissa pesoit 0^{gr},1. Il étoit alcalin au papier de tournesol rougi par un acide, et sembloit en partie cristallisé. Il avoit une couleur jaune, une odeur forte désagréable et une saveur âcre. Il étoit soluble dans l'eau, et plus encore dans l'alcool. L'acide muriatique démontra qu'il étoit formé d'une huile fluide à *la température ordinaire* et de *potasse*. J'ignore comment ce savon avoit échappé à l'action de l'acide tartarique dans l'expérience du n^o. 21.

23. Ce qui étoit resté sur le filtre dans l'opération précédente, consistoit en *matière huileuse concrète* et en *une substance blanche gélatineuse*. La première pesoit 1^{gr},2, la seconde 0^{gr},04 après avoir été séchée. Celle-ci m'a paru de nature savonneuse et se rapprocher du savon qui avoit été dissous dans l'eau (22); mais j'en ai eu trop peu pour m'en assurer par l'expérience. Quant à *la matière huileuse concrète*, elle avoit une couleur bleuâtre, elle se fondonoit à 32^o environ en une huile jaune, elle étoit composée de deux substances, ainsi que le prouvent les observations suivantes: 1^o. Elle fut facilement dissoute par l'alcool chaud; la solution devint brune par la concentration; et en refroidissant, elle déposa des cristaux brillants qu'on fit égoutter sur un filtre. Je mis à part la liqueur qui passa, ensuite je lavai les cristaux avec de l'alcool froid: ceux-ci ayant été fondus, se figèrent à 35^o environ, tandis que la substance retirée de la liqueur où ils s'étoient formés ne se figeoit qu'à 29^o; elle cristallisoit en petites lames brillantes et rougissoit le tourne-

sol. 2°. Cette substance fut complètement dissoute par l'eau de potasse et la solution étendue d'eau ne se troubla pas ou que très-peu, même après un refroidissement de trois heures; les cristaux fusibles à 35° furent au contraire imparfaitement dissous par la potasse, et une portion de ce qui l'avoit été se déposa par le refroidissement. La petite quantité de *matière huileuse concrète* que j'ai eu ne m'a pas permis d'obtenir ses deux principes constituans à l'état de pureté, mais j'ai tout lieu de penser que la substance la plus fusible étoit en grande partie formée d'un corps gras soluble dans l'eau de potasse, probablement semblable à *l'huile fluide à la température ordinaire* dont j'ai parlé n°. 22, tandis que la substance la moins fusible étoit en grande partie formée de sperma-ceti saponifié.

RÉSUMÉ.

24. Le sperma-ceti se saponifie très-difficilement. Par cette opération on obtient une eau-mère qui contient une trace de *matière rousse amère*, et une masse savonneuse qui est formée, 1°. de *sperma-ceti saponifié*; 2°. d'*une huile fluide à la température ordinaire*; 3°. d'*une substance huileuse concrète*; 4°. d'*une matière jaune*; 5°. d'*une huile volatile*. De ces cinq corps je ne crois avoir obtenu que le premier à l'état de pureté, parce que les autres étoient en trop petite quantité pour avoir pu être l'objet d'un examen approfondi. Je suis porté à croire que la troisième substance est une combinaison des deux premières, et que c'est à la seconde particulièrement qu'elle doit sa propriété d'être soluble dans la potasse. Il ne

seroit pas impossible que l'air eut exercé quelque action sur plusieurs de ces matières et notamment sur la quatrième et la cinquième. Car les expériences que nous avons décrites ont exigé plus de six mois, pendant lesquels les matières ont presque toujours été plus ou moins exposées au contact de l'air.

25. Le *sperma-ceti saponifié* est le produit le plus abondant et le plus remarquable de cette opération. Il est congénère de la margarine, mais il est impossible de le confondre avec elle, et encore moins avec le sperma-ceti qui n'a pas été saponifié. Le sperma-ceti saponifié se fond entre le 44 et le 46°; la margarine à 56,56.

Le sperma-ceti saponifié paroît être, comme la margarine, susceptible de se dissoudre en toutes proportions dans l'alcool bouillant; le sperma-ceti naturel n'y est pas très-soluble, puisque 100 d'alcool bouillant n'en dissolvent que 6,9. La solution des deux premiers corps rougit le tournesol, celle du sperma-ceti naturel ne le rougit pas.

100 de sperma-ceti saponifié exigent pour être saturés 8,29 de potasse (100 de margarine en exigent 17,77). La première combinaison est insoluble dans l'eau bouillante et s'y décompose en partie en cédant à ce liquide la moitié environ de son alcali. La seconde s'y dissout très-bien, quoique par le refroidissement une partie s'en sépare à l'état de sursavon.

TROISIÈME PARTIE.

Du Gras des cadavres.

26. Nous diviserons ce que nous avons à dire du gras en

deux sections : dans la première nous chercherons à déterminer la nature des corps qui sont unis à la matière grasse; dans la seconde nous donnerons l'analyse de matière grasse elle-même.

PREMIÈRE SECTION.

Examen chimique du Gras des cadavres.

27. Après avoir détaché un morceau de gras de dessus un tibia, je le réduisis en poudre dans un mortier de verre et je le tamisai. J'en mis 50 grammes dans un matras avec 7 décilitres d'alcool à 36°. Je fis digérer les matières à une température de 60 à 70°, et ensuite je les jetai sur un filtre. Il se déposa par le refroidissement beaucoup de petits cristaux en aiguilles qui se groupèrent sous la forme de choux-fleurs. Je continuai de laver le gras avec l'alcool. J'obtins un résidu qui pesoit 4^{gr},85. Le second lavage alcoolique ne déposa que très-peu de matières en se refroidissant. Les derniers ne se troublèrent pas. On filtra le premier et on passa sur le filtre tous les lavages, chacun dans l'ordre où il avoit été fait.

§ I^{er}.*Examen du résidu insoluble dans l'alcool.*

28. Il fut épuisé par l'eau bouillante, de tout ce qu'il contenoit de soluble. Il fut réduit par ce traitement à 3^{gr},88. L'eau avoit donc dissous 0^{gr},97. Elle étoit colorée en jaune et sensiblement acide. Elle fut concentrée en sirop, puis mêlée à l'alcool, elle fut coagulée. L'alcool filtré étoit jaune. Il laissa un résidu acide, qui tenoit un peu de potasse et un

atome de chaux. Le coagulé fut délayé dans l'eau, il déposa un peu de matière azotée retenant de la chaux; la dissolution contenoit un sel calcaire neutre, une matière colorante jaune, et une matière azotée qui donna à la distillation beaucoup de carbonate et de prussiate d'ammoniaque. Le sel calcaire étoit formé d'un acide ternaire, car il fut réduit par l'incinération en carbonate de chaux pur. J'ai tout lieu de penser que c'étoit du lactate, et que l'acide libre qui avoit été dissous par l'alcool étoit le lactique.

29. Il suit de là que l'eau avoit enlevé au résidu insoluble dans l'alcool, *de l'acide lactique, du lactate de chaux, un peu de lactate de potasse, une matière colorante jaune et une matière azotée.*

30. Les 3^{sr},88 de résidu (28) qui avoient été épuisés par l'eau, furent mis dans l'acide muriatique, où on les laissa pendant plusieurs jours; on fit chauffer, on étendit d'eau et on filtra. La liqueur fut saturée par l'ammoniaque, il se déposa du phosphate de chaux, de l'oxide de fer et de la magnésie qui étoit vraisemblablement à l'état de phosphate. La liqueur filtrée donna du carbonate de chaux par l'addition du carbonate d'ammoniaque; il ne resta en dissolution qu'un atome de matière colorante jaune.

31. La matière insoluble dans l'acide muriatique (30) fut traitée par l'alcool bouillant, il n'y eut que 0^{sr},8 de résidu, lequel consistoit en matière azotée qui provenoit vraisemblablement de l'altération des muscles, en petits morceaux de toile qui étoient des débris des linges qui avoient servi à ensevelir les cadavres. La solution alcoolique déposa en se refroidissant 2 grammes d'une matière grasse cristallisée,

semblable à celle qui s'étoit précipitée spontanément de l'alcool avec lequel on avoit traité le gras (27). Si dans ce traitement cette matière n'avoit pas été dissoute, cela tenoit à ce qu'elle étoit combinée à la chaux, tandis que celle qui l'avoit été étoit combinée à la potasse et à l'ammoniaque. La solution alcoolique refroidie et filtrée, fut mêlée à l'eau. On obtint 0^{gr},4 d'une matière dont une partie ne différoit de la précédente que par plus de fusibilité, et dont l'autre partie étoit sous la forme de flocons blancs que je n'ai pu examiner à cause de leur petite quantité. L'eau qui avoit servi à précipiter ces matières ne retenoit qu'un peu de lactate de chaux.

§ II.

Examen du dépôt qui s'étoit précipité des lavages alcooliques (27).

32. Il étoit peu coloré, il se fondoit à 79°5. En prolongeant la fusion, il dégageoit de l'ammoniaque, et il devenoit en même temps plus fusible. 10 grammes de ce dépôt furent décomposés par l'acide muriatique. On obtint 9^{gr}.70 de matière grasse légèrement colorée en jaune qui se fondoit à 54°; la lessive muriatique évaporée, laissa 0^{gr}.73 de muriates secs, lesquels consistoient en 0^{gr},60 de muriate d'ammoniaque, 0^{gr},12 de muriate de potasse et 0^{gr},01 de muriate de chaux; d'où il suit que ce dépôt étoit formé d'une matière grasse que nous examinerons particulièrement dans la suite, et d'ammoniaque de potasse et d'un atome de chaux qui lui étoient unis.

§ III.

Examen des lavages alcooliques d'où le dépôt s'étoit précipité.

33. Ils furent concentrés à deux reprises, et à chaque fois ils déposèrent, en se refroidissant, une assez grande quantité de matière. Je vais successivement examiner ces deux dépôts sous la désignation de 2^e. et 3^e.

34. Le 2^e. dépôt ayant été fondu, commença à se troubler à 60°, mais la plus grande partie ne se figea qu'à 54. 100 parties traitées par l'acide muriatique donnèrent 99,48 de matière grasse semblable à celle du 1^{er}. dépôt. Elle se fondoit de 53 à 54. L'acide muriatique évaporé laissa 0,76 de muriates secs.

35. Le 3^e. dépôt fondu, se figeoit entre le 51 et le 52°. Mais avant ce terme une partie s'étoit figée. On obtint, de 100 parties traitées par l'acide muriatique, 2,4 de muriates secs, et une matière grasse qui se fondoit complètement entre le 51 et le 52°.

36. La liqueur d'où le dépôt 3^e. avoit été séparée fut mêlée à l'eau et chauffée à 60°. Il se sépara *une matière grasse rouge* qui se fondoit à 45° et qui pesoit 2 grammes, et une *matière floconneuse blanche* du poids de 0^{sr},2.

36 *bis*. La liqueur d'où les matières précédentes avoient été séparées par la filtration, fut évaporée en consistance de sirop épais. Dans cet état, elle pesoit 0^{sr},67. Cette matière étoit rougeâtre et acide; une portion fut incinérée, elle dégagede beaucoup d'ammoniaque et laissa une cendre formée de potasse, d'oxide de fer, de carbonate de chaux et d'un

atome de silice ; l'autre portion fut traitée par l'eau , presque tout fut dissous. La solution filtrée laissa un résidu dont l'alcool sépara du lactate de chaux et de la matière azotée. Ce qui avoit été dissous par l'alcool étoit de la matière colorante jaune, du lactate acide d'ammoniaque et du lactate de potasse ; ce dernier n'étoit qu'en très-petite quantité. La liqueur dont je viens de parler avoit beaucoup de ressemblance avec le lavage aqueux du résidu du gras insoluble dans l'alcool (28). Voici les expériences qui m'ont paru démontrer que l'acide de ces liqueurs étoit le lactique. Cet acide a refusé de cristalliser, il étoit fixe. Il ne précipitoit pas les sels de plomb, il formoit même avec le protoxide de ce métal un sel soluble dans l'eau et l'alcool, ses combinaisons avec les alcalis étoient déliquescentes, et il m'a semblé former avec l'oxide de zinc une combinaison insoluble ou peu soluble dans l'eau.

37. D'après mes expériences, le gras des cadavres considéré dans son état de simplicité (c'est-à-dire abstraction faite de l'acide lactique et des lactates, de la matière azotée, etc.), n'est point un simple savon ammoniacal, ainsi que Fourcroy l'a dit, mais la combinaison de plusieurs corps gras avec l'ammoniaque, la potasse et la chaux : car les matières grasses séparées de l'alcool dans diverses circonstances avoient des propriétés différentes, celles du 1^{er}. et 2^e. dépôt par exemple se fondoient à 54°, celle du 3^e. à 52°, et enfin celle de l'eau-mère à 45°. Ces matières différoient également par leur couleur, etc. Il suit encore de mes expériences que la matière la moins fusible paroissoit avoir plus d'affinité pour les bases que les matières plus fusibles, puisque le premier dépôt

contenoit beaucoup plus de base que les autres, et que le savon calcaire insoluble étoit encore formé de la matière la moins fusible : il me paroît certain que la combinaison des bases avec cette matière a été une des causes de sa séparation d'avec les matières plus fusibles, car en soumettant au même traitement que le gras naturel, du gras auquel j'avois enlevé les bases par l'acide muriatique, je n'ai pu obtenir de ce dernier des matières qui différoient autant entre elles en fusibilité que celles séparées du gras naturel.

38. Puisque le gras est un savon, il étoit vraisemblable que je trouverois, à l'adipocire qui le forme, les caractères d'une graisse saponifiée. Si nous nous rappelons les faits exposés dans mon troisième Mémoire (11 et suivans), nous verrons que ce qui distingue en général une graisse qui a été saponifiée, c'est de se dissoudre en très-grande quantité dans l'alcool bouillant, c'est de rougir la teinture de tournesol, et c'est enfin de s'unir à la potasse avec la plus grande facilité et cela sans perdre de son poids et aucune de ses propriétés. Que l'on examine l'adipocire sous ces trois rapports, et l'on observera, 1°. qu'il est dissous en toutes proportions par l'alcool bouillant; 2°. que cette solution rougit le tournesol, et je dois faire observer que les matières grasses qui constituent l'adipocire sont dans le gras à l'état de sur-savon, puisqu'elles rougissent le tournesol sans qu'elles aient été préalablement traitées par l'acide muriatique; 3°. que l'adipocire s'unit facilement à la potasse, non-seulement sans perdre de son poids, mais encore sans que sa fusibilité et ses autres propriétés soient changées. C'est ce dont je me suis convaincu en saponifiant 10 grammes d'adipocire fusible à

51,5 par 6 grammes de potasse à l'alcool. En décomposant le savon par l'acide muriatique, j'ai obtenu 9^{gr},9 d'adipocire fusible à 51,5.

2^e. SECTION.

Analyse de l'Adipocire.

39. J'ai dit plus haut que Fourcroy avoit regardé le gras comme un composé d'ammoniaque et d'une substance grasse qu'il avoit appelée *adipocire*; mais les différences que j'avois observées entre les dépôts qui s'étoient séparés de l'alcool dans mon analyse du gras m'ayant démontré que ces dépôts n'étoient pas formés d'une matière homogène, j'ai fait les tentatives que je vais rapporter pour reconnoître quelles étoient les matières constituantes de l'adipocire.

40. J'essayai d'abord d'analyser l'adipocire par l'alcool. Celui que j'employai se fondoit à 47,18. Je le traitai par l'alcool bouillant, comme la graisse de porc saponifiée. Voyez troisième Mémoire (20). Les matières que je séparai étoient toujours colorées : la moins fusible se fondoit à 49,75; la plus fusible à 41,24. Tous les essais que je fis pour décolorer ces matières par des dissolutions répétées dans l'alcool, furent sans succès. J'eus alors recours à la potasse, j'étois assuré que cet alcali ne feroit pas éprouver d'altération à l'adipocire, puisque les expériences rapportées dans le troisième Mémoire (13) démontrent qu'une graisse a éprouvé dans une seule saponification tous les changemens qu'elle est susceptible de recevoir de la part d'un alcali, et d'un autre côté les expériences rapportées (38) de ce Mémoire prouvent que l'adipocire est une matière saponifiée.

§ 1^{er}.*Saponification de l'adipocire fusible à 45°.*

41. Je saponifiai 60 grammes d'adipocire par 30 grammes de potasse dissous dans 420 grammes d'eau; le savon étoit mou, opaque; il fut séparé d'une eau-mère orangée qui sera examinée plus bas.

42. Le savon fut délayé dans l'eau froide; on retira de diverses opérations 40 grammes de matière nacrée. Le savon qui restoit en dissolution fut décomposé par l'acide tartarique, on obtint 16 grammes environ d'une *matière rougeâtre*, et 1^{gr},5 d'une *matière floconneuse blanche* qui se fondit dans l'eau bouillante en une graisse en partie orangée et en partie blanche. La partie blanche m'a paru analogue à la matière dont j'ai parlé (36). Elle étoit en trop petite quantité pour que j'aie pu l'examiner. Les matières grasses furent réunies et saponifiées par 6^{gr},5 de potasse. Le savon étendu de beaucoup d'eau laissa déposer 9^{gr},9 de matière nacrée. Le savon qui restoit en dissolution fut décomposé par l'acide tartarique. Il donna 5^{gr}. d'une graisse fusible à 28. On combina celle-ci à une petite quantité de potasse, afin de l'épuiser de toute la matière nacrée qu'elle étoit susceptible de donner, et l'on finit par obtenir un *savon jaune* très-soluble dans l'eau, que nous n'examinerons qu'après avoir parlé de l'eau-mère du savon d'adipocire. Je réunis à cette eau-mère tous les liquides aqueux provenant des savons décomposés par l'acide tartarique. L'excès d'acide qu'ils contenoient fut plus que suffisant pour en neutraliser l'alcali.

§ II.

Examen de l'eau-mère et des liquides aqueux provenant de la décomposition du savon.

43. Ce liquide fut distillé. Le produit qu'il donna avoit l'odeur de l'adipocire. Il contenoit de *l'ammoniaque* (1) et *une matière huileuse*, car les parois du ballon dans lequel il s'étoit condensé, ne se mouilloient pas. Le résidu de la distillation étoit jaune orangé, il fut concentré dans une capsule; il se déposa d'abord un peu d'huile orangée qui fut redissoute ensuite par la concentration; comme ce résidu contenoit un excès d'acide tartarique, il fut neutralisé par le carbonate de potasse, évaporé à siccité, puis traité par l'alcool à 40°. Ce qui fut dissous fut traité plusieurs fois de la même manière, afin de séparer le plus possible de tartrate et de carbonate de potasse. On évapora la dernière liqueur alcoolique et on reprit le résidu par l'eau.

44. La solution aqueuse fut mêlée au muriate de barite, il se fit un précipité que je lavai avec beaucoup d'eau. Ce précipité contenoit des atomes de *tartrate* et de *carbonate de barite* qui provenoient d'un peu de tartrate et de carbonate de potasse restés dans l'extrait alcoolique et une combinaison de *barite et d'une huile orangée*. On sépara celle-ci de la barite par l'acide tartarique, et en appliquant l'alcool au résultat de l'opération, on l'obtint dissoute dans l'alcool. La solution mêlée à l'eau donna une huile qui formoit avec la potasse un savon dont la saveur étoit amère et qui étoit

(1) Une partie de cette ammoniaque m'a semblé être à l'état d'acétate.

très-soluble dans l'eau; je pense que cette huile étoit colorée par un principe étranger.

45. La liqueur (44) qui avoit été précipitée par le muriate de barite, et ensuite filtrée, fut évaporée. On traita le résidu par l'alcool à 32°. La matière non-dissoute étoit une combinaison d'*huile orangée* et de *barite*; elle m'a paru analogue à la précédente, seulement elle étoit un peu soluble dans l'eau, et moins colorée. J'ignore si ces différences étoient dues à la proportion de ses principes, ou à quelques corps étrangers.

46. L'alcool à 32° employé dans l'expérience décrite (45) étoit coloré en jaune. Il fut évaporé à siccité, le résidu redissous dans l'eau fut chauffé avec du sulfate de potasse, afin de décomposer le muriate de barite qu'il retenoit. La liqueur fut évaporée à siccité et le résidu fut repris par l'alcool. On sépara du sulfate de barite, du muriate de potasse et du sulfate de potasse; ce qui fut dissous par l'alcool m'a paru formé d'une *matière jaune amère* soluble dans l'eau, d'un *atome d'huile orangée* et d'une *trace de principe doux*. Il est vraisemblable que l'huile devoit sa couleur au principe jaune soluble dans l'eau.

47. Il suit des expériences que nous venons de rapporter, que l'eau-mère du savon d'adipocire réunie aux lavages aqueux provenant de la décomposition de ce dernier, contenoit 1°. *de l'ammoniaque*; 2°. *un principe odorant*; 3°. *une huile orangée*; 4°. *une matière jaune amère*, que j'ai soupçonné contenir le même principe colorant que l'huile; 5°. des traces de *principe doux* presque imperceptibles.

§ III.

Examen du savon jaune dont il a été parlé n^o. 42.

48. Ce savon, très-soluble dans l'eau, étoit formé d'une *huile orangée* qui ne différoit pas sensiblement de celle observée dans l'eau-mère du savon (44). Cette huile étoit encore fluide à 7°. Elle rougissoit fortement la teinture de tournesol, et se dissolvoit en toutes proportions dans l'alcool. Elle m'a paru se comporter avec le carbonate de barite comme la graisse fluide du savon de graisse de porc et de potasse. Voyez 2^e. Mémoire, n^o. 1 et suivans.

§ IV.

Analyse de la matière nacrée du savon d'adipocire.

49. Elle avoit le même aspect que la matière nacrée obtenue du savon de graisse de porc; elle fut purifiée de la même manière, c'est-à-dire, traitée d'abord par l'eau chaude, puis dissoute dans l'alcool bouillant. Le léger résidu qu'elle laissa étoit une combinaison de substance grasse et de chaux, et ce qui fut dissous une combinaison de la même substance avec la potasse.

50. 3 grammes de matière nacrée purifiée furent décomposés par l'acide muriatique, on obtint 2^{gr},79 de substance grasse et 0^{gr},382 de muriate de potasse qui représentent 0^{gr},2422 d'alcali; d'où il suit que si l'on attribue l'augmentation de poids des résultats de l'analyse à de l'eau retenue par la substance grasse, on a pour la composition de la matière nacrée du gras,

| | | |
|---------------------------|------------|------|
| Substance grasse. | 91,93. . . | 100 |
| Potasse. | 8,07. . . | 8,78 |

51. La substance grasse, dont je parlerai dans le paragraphe 6, ayant les plus grands rapports avec la margarine et en différant cependant à certains égards, je lui donnerai le nom de *margarine du gras*.

52. D'après ce qui précède, on doit considérer l'adipocire fusible à 45° comme étant essentiellement formé 1°. de *margarine*; 2°. d'une *graisse fluide* à 7°; 3°. d'un *principe colorant jaune*; 4°. d'un *principe odorant*.

§ V.

Saponification de l'adipocire fusible à 54°.

53. Cet adipocire traité par la potasse, comme le précédent, a donné les mêmes résultats; il faut remarquer seulement que les corps qu'on en a séparés étoient dans une proportion différente de celle où ils se trouvent dans l'adipocire fusible à 45°.

54. 10 grammes d'adipocire fusible à 54° ont donné, après avoir été saponifiés par 4 grammes de potasse à l'alcool, 10 grammes de *matière nacrée* (1), et 0^{gr},07 d'*huile fluide colorée en jaune*, qui retenoit du *principe odorant*. Quoique l'analyse de l'adipocire fusible à 45°, n'ait pas été faite avec le même soin que celle-ci, je n'hésite pas à conclure

(1) 2gr,00 de cette matière nacrée ont donné 1gr,88 de margarine, et 0gr,25 de muriate de potasse qui représentent 0,1585 de base, donc

| | | |
|--------------------|-----------------|-------|
| Margarine. | 92,075. | 100 |
| Potasse. | 7,925. | 8,608 |

que ce dernier ne diffère de l'adipocire fusible à 54° , qu'en ce qu'il contient moins de margarine.

§ VI.

De la Margarine du gras.

55. Avant d'exposer les différences qui distinguent la margarine du gras de celle du savon de graisse de porc, examinons les propriétés qui leur sont communes.

56. Les deux sont solubles en toutes proportions dans l'alcool bouillant. Les solutions manifestent les mêmes propriétés : elles rougissent fortement la teinture de tournesol, et le mélange des liqueurs devient bleu par l'addition d'eau; elles se troublent abondamment en se refroidissant et déposent des cristaux très-brillants.

56 *bis*. Elles se comportent absolument de la même manière, lorsqu'on les soumet à l'action décomposante de la chaleur.

57. Elles se combinent à la potasse dans les mêmes proportions, car deux analyses de sursavon de margarine du gras ont donné le rapport de 100 de margarine à 8,78 de potasse, et une analyse du savon de la même substance celui de 100 de margarine à 18,24 (1).

58. Les savons des deux margarines sont sensiblement les mêmes, si ce n'est que celui de la margarine du gras ne pa-

(1) Voici l'analyse : 3 grammes ont donné 2gr,59 de margarine et ogr,73 de muriate de potasse qui représentent 0,46282 d'alcali. Donc

| | | |
|------------------------------------------------------------|-------------|-------|
| Margarine..... | 84,573..... | 100 |
| Potasse..... | 15,427..... | 18,24 |
| Les savons de margarine de la graisse de porc sont formés, | | |
| Margarine..... | 100..... | 100 |
| Potasse..... | 8,80..... | 17,77 |

roit pas former avec l'eau froide un mélange aussi épais que celui de l'autre margarine, mais il falloit faire une expérience comparative pour apercevoir une différence qui n'étoit d'ailleurs que très-légère.

59. Les plus grandes différences que j'ai observées entre les deux margarines sont dans leur fusibilité respective, et dans la forme qu'elles affectent, lorsqu'elles passent de l'état liquide à l'état solide. La margarine de la graisse de porc se fond à $56^{\circ},56$, et en se refroidissant elle se prend en aiguilles brillantes; celle du gras se fond entre le 55 et 56, et lorsqu'elle se solidifie, elle se prend en aiguilles extrêmement fines, qui se rassemblent de manière à former des dessins ondés. Quoique ces différences ne soient pas très-grandes, eu égard aux nombreuses analogies des deux margarines, j'ai fait des observations qui les rendent encore moins importantes qu'elles ne le paroissent au premier coup-d'œil.

1^o. J'ai obtenu de la graisse de porc, et particulièrement de la graisse fluide, une margarine semblable par sa forme et sa fusibilité à celle du gras; 2^o. j'ai eu des margarines du gras dont la fusibilité varioit de 54 à 56; 3^o. j'ai saponifié par 5 grammes de potasse $11^{\text{gr}},5$ de margarine du gras fusible à $55,5$, et $11^{\text{gr}},5$ de margarine du savon de graisse de porc, laquelle étoit fusible à 55 et ne se cristallisoit pas en aiguilles bien prononcées. J'ai converti les deux savons en sursavons en les étendant de 4 litres d'eau : j'ai filtré la liqueur; les sursavons desséchés ont été dissous, chacun séparément, dans la même quantité d'alcool bouillant : le dépôt qui s'étoit formé dans chaque solution, au bout de quatre heures, a été séparé; les liqueurs filtrées abandonnées de nouveau à elles-

mêmes pendant 24 heures, ont donné un second dépôt; enfin les eaux-mères qui prirent par la concentration une couleur bleuâtre, donnèrent un troisième dépôt.

Dépôts du sursavon de margarine du gras.

Le premier, décomposé par l'acide muriatique, donna une margarine dont l'aspect étoit le même que celle qui n'a éprouvé qu'une seule saponification; elle étoit fusible entre 54°,5 et 55°. Le second dépôt fournit une margarine qui cristallisoit en aiguilles prononcées comme la margarine de graisse de porc. Enfin celle qu'on retira du 3^e. dépôt avoit une couleur verdâtre (1), et étoit semblable d'ailleurs par sa forme à celle du second dépôt : elle se fondoit à 54°.

Dépôts du sursavon de margarine de graisse de porc.

La margarine du premier dépôt étoit fusible à 54,8. Elle cristallisoit en aiguilles très-prononcées. Celle du second dépôt cristallisoit en aiguilles fines. Celle du troisième cristallisoit en aiguilles qui étoient colorées en verdâtre. La margarine de ces deux dépôts ressembloit à celle qu'on avoit retirée des deux derniers dépôt du sursavon de margarine du gras. Les observations précédentes, sans décider absolument la raison pour laquelle la margarine du gras diffère de celle obtenue avec la graisse de porc, conduisent à penser que la différence tient vraisemblablement à ce que la première est combinée à un corps étranger, qui cependant ne

(1) Je me suis assuré que la couleur verdâtre étoit due à un corps particulier. Il est vraisemblable, d'après cela, que la couleur bleu-verdâtre des lavages alcooliques de plusieurs substances grasses animales est due à un principe coloré par lui-même, et non à un accident de lumière, ainsi que je l'ai dit dans un Mémoire sur le cartilage de squalé.

doit s'y trouver qu'en très-petite quantité, vu les nombreux rapports existant entre les deux substances.

§ VII.

Conséquences de l'analyse du gras.

60. Nous avons démontré, dans notre troisième Mémoire, que la graisse de porc dans son état naturel n'avoit pas la propriété de se combiner aux alcalis, qu'elle ne l'acqueroit qu'en éprouvant un changement dans la proportion de ses élémens : ce changement étant le produit de l'action de l'alcali, il en résulte que les corps de nouvelle formation doivent avoir une affinité prononcée pour l'espèce de corps qui l'a déterminé. Si nous appliquons cette base de la théorie de la saponification au changement en gras des cadavres enfouis dans la terre, nous verrons qu'elle en explique la cause de la manière la plus heureuse. En effet, le gras est la combinaison de deux substances grasses avec l'ammoniaque, la chaux et la potasse; l'une de ces substances a sensiblement les mêmes propriétés que la margarine obtenue du savon de graisse de porc; l'autre, *l'huile orangée*, abstraction faite de sa couleur, paroît avoir beaucoup d'analogie avec la graisse fluide. Il est donc infiniment probable que la cause qui détermine la conversion de la graisse, en margarine, en graisse fluide, etc., a déterminé la formation du gras. Cette formation ne me paroît donc qu'une véritable saponification opérée par l'ammoniaque qui provient de la décomposition du muscle et autres matières azotées, et par la potasse et la chaux qui proviennent de la décomposition de quelques sels. Telle est la conséquence immédiate de mes travaux sur la saponification de la graisse de porc et sur le gras des ca-

davres ; elle est si naturelle, qu'on auroit lieu de s'étonner si je l'avois passée sous silence ; mais comme je n'ai pas suivi moi-même la conversion des cadavres en gras, je ne propose la théorie que j'en donne qu'avec circonspection, parce que, quelle qu'en soit la vraisemblance, je sens que pour l'établir positivement il me manque plusieurs faits, et qu'elle peut paroître en contradiction avec des observations regardées généralement comme bien faites (1).

RÉSUMÉ GÉNÉRAL DE CE MÉMOIRE.

61. Résumons en peu de mots les différences que présentent les trois corps que l'on a appelés adipocire.

62. Le calcul biliaire et le sperma-ceti peuvent être considérés actuellement comme des principes immédiats simples, puisque jusqu'ici on n'a pu en séparer plusieurs sortes de corps sans les dénaturer. Il n'en est pas de même de l'adipocire proprement dit, qui résulte certainement de la combinaison de deux corps gras, dont l'un a la plus grande analogie avec la margarine et l'autre paroît se rapprocher beaucoup de la graisse fluide ; il est vraisemblable que l'odeur et la couleur de cette combinaison sont dues à deux principes particuliers, dont la proportion est très-petite relativement à celle des deux premiers.

63. La fusion du calcul biliaire exige une température de

(1) Ne semble-t-il pas résulter de ma théorie, 1°. que la graisse est la seule matière animale susceptible de se changer en gras ? tandis que les auteurs qui ont parlé de ce dernier ont prétendu que le muscle étoit sujet au même changement ; 2°. que les alcalis seuls peuvent changer les corps en gras ? tandis qu'on a prétendu que l'adipocire étoit un des produits de l'action de l'acide nitrique sur le muscle. Les réponses à ces questions feront l'objet d'un Mémoire particulier.

137°, tandis que le sperma-ceti se fond à 44,68. Quant à la fusion de l'adipocire des cadavres, elle varie de 44 à 54°, suivant les proportions des substances grasses qui le constituent.

64. 100 parties d'alcool bouillant en dissolvent 18 de calcul biliaire, et 6,9 de sperma-ceti; l'adipocire paroît s'y dissoudre en toutes proportions.

65. La potasse bouillie pendant quinze jours avec le calcul biliaire, dans le rapport de 5 à 1, ne l'a pas saponifié. Le même alcali bouilli avec le sperma-ceti pendant cinq jours, dans le rapport de 18 à 30, en a opéré complètement la saponification. Il s'est produit alors une substance congénère de la margarine, mais qui en diffère par des propriétés si tranchantes, qu'on ne peut les confondre dans une seule espèce. Le sperma-ceti saponifié, la margarine et la graisse fluide composent donc dans ce moment le nouveau genre des acides gras et inflammables que j'ai établi dans mes précédens Mémoires.

66. Si la non saponification du calcul biliaire ne dépend pas entièrement de sa force de cohésion, si, par exemple, l'on démontre quelque jour l'impossibilité de l'opérer, en exposant dans le digesteur distillatoire le calcul biliaire à l'action de la potasse, à une température de 140°, il faudra conclure que la proportion des élémens du calcul n'est pas telle qu'il puisse se réduire en des corps doués d'une grande affinité pour les alcalis. La difficulté que le sperma-ceti présente pour se saponifier, indique que les élémens n'en sont pas dans le même rapport que ceux de la graisse, et ce qui le prouve d'ailleurs, c'est qu'il ne produit pas de principe doux des huiles, comme cette dernière substance.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur les Corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les Alcalis.

PAR M. CHEVREUL.

SIXIÈME MÉMOIRE.

Lu à l'Académie des Sciences le 26 août 1816.

Examen des graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar et d'oie.

AVANT d'entrer en matière, je vais rappeler aussi brièvement que possible les recherches qui ont fait le sujet des cinq Mémoires sur les Corps gras que j'ai eu l'honneur de présenter à la Classe. Ce résumé offrira l'enchaînement et les généralités de ces recherches, et servira de point de départ aux nouveaux travaux que j'ai entrepris sur le même objet.

Dans le premier Mémoire j'ai fait connoître un corps qui, à toutes les propriétés génériques des graisses et des huiles, réunit la propriété caractéristique des acides : ce corps, que j'ai nommé margarine, a servi de type à un nouveau genre d'acides ternaires, qui est aux acides végétaux oxigénés ce que sont dans le règne inorganique les hydracides aux acides oxigénés.

Le second Mémoire a eu pour objet l'analyse des produits de la saponification de la graisse de porc opérée par la potasse. Après avoir épuisé le savon de sa margarine, j'en ai retiré un corps gras que j'ai désigné par la dénomination de graisse fluide. Ce corps, comme la margarine, s'unit à la potasse en deux proportions, mais il en diffère par sa fluidité, et la solubilité de sa combinaison saturée d'alcali dans l'eau froide. Enfin l'examen du liquide d'où le savon se sépare, a démontré que dans la saponification il se produit un principe doux semblable à celui que Scheele a observé dans l'eau où l'on a traité l'huile d'olive avec du protoxide de plomb. Ces recherches ont donc établi que le savon, qui avoit été regardé comme un composé d'une matière grasse et d'un alcali, est réellement un composé double d'alcali et de deux corps gras acides.

La composition du savon ainsi déterminée, j'ai établi les faits suivans dans le troisième Mémoire : 1°. Les produits essentiels de la saponification sont la margarine, la graisse fluide et le principe doux. Quant aux principes odorant et colorant trouvés dans beaucoup de savons, ils me paroissent accidentels. 2°. Le gaz oxigène n'est pas nécessaire à la saponification, ainsi que plusieurs chimistes l'ont pensé. 3°. La graisse saponifiée est formée de margarine et de graisse fluide, et jouit conséquemment de l'acidité. La graisse naturelle est formée de deux principes immédiats nouveaux, dont l'un a de l'analogie avec le suif, et l'autre avec l'huile liquide des végétaux; mais aucun de ces principes ne peut être confondu avec ceux de la graisse saponifiée; car, loin d'être acides, ils paroissent plutôt posséder la propriété alcal-

line. 4^o. Les expériences qui ont amené les conclusions précédentes, considérées sous le rapport de la théorie de la saponification de la graisse de porc, ont fait voir que cette opération dépendoit de deux causes inséparables; premièrement, de la composition élémentaire de cette graisse, qui est telle qu'elle peut être représentée ou par les deux principes immédiats qui la constituent, ou par le principe doux, la margarine, et la graisse fluide; deuxièmement de ce que le principe doux, et surtout la margarine et la graisse fluide, ayant une affinité pour la potasse de beaucoup supérieure à l'affinité des principes immédiats de la graisse pour la même base, il en résultoit que dans la saponification la potasse déterminoit la graisse à se changer en principe doux et en deux substances acides. Cette conversion totale d'une matière organique en plusieurs substances, elles-mêmes composées, et très-différentes de cette matière, est sans doute propre à faire concevoir plusieurs phénomènes de physiologie, dans lesquels les corps prennent des formes tout-à-fait différentes de celles qu'ils avoient auparavant.

Dans le quatrième Mémoire, je me suis proposé d'examiner la saponification sous deux rapports: 1^o. sous celui de la nature des bases qui peuvent l'opérer; 2^o. sous celui de la quantité d'alcali nécessaire pour saponifier un poids donné de graisse. La première recherche, en apprenant que la baryte, la chaux, la strontiane, l'oxide de zinc et le protoxide de plomb font éprouver à la graisse le même changement que la potasse et la soude, a fourni un résultat qui a heureusement généralisé la saponification, en prouvant que cette

opération dépendoit d'une force alcaline qui surmonte l'obstacle que la cohésion de quelques bases et l'insolubilité de leurs savons sembleroient devoir opposer au changement de la graisse en principe doux et en acides huileux ; la seconde recherche, en démontrant que l'on peut opérer la saponification d'un poids donné de graisse, en n'employant que la quantité d'alcali strictement nécessaire pour neutraliser la margarine et la graisse fluide en lesquelles ce poids de graisse peut se convertir, a établi une base fixe pour l'art du savonnier. Enfin, dans ce Mémoire, on a déterminé exactement la capacité de saturation de la margarine, et toutes les analyses des savons de cette substance ont démontré qu'elle saturait pour 100 une quantité de base contenant 3 d'oxygène. Sous ce rapport l'analogie de la margarine avec les acides est parfaite et confirme la manière dont nous l'avons envisagée dans les premiers Mémoires.

La substance cristallisée du calcul biliaire humain, le spermacéti, et l'adipocire des cadavres avoient été confondus dans une même espèce de corps gras, mon cinquième Mémoire a été consacré à faire voir le peu de fondement de cette opinion. En effet, le calcul biliaire et le spermacéti présentent les caractères des principes immédiats purs, tandis que l'adipocire, formé de margarine, de graisse fluide et d'un principe orangé, a toutes les propriétés d'une graisse saponifiée. D'une autre part, le calcul biliaire diffère essentiellement du spermacéti ; celui-ci se saponifie parfaitement dans des circonstances où le premier résiste absolument à l'action des alcalis. Le savon de spermacéti contient deux acides huileux, dont un seul a été bien examiné : celui-ci, congénère de

la margarine et de la graisse fluide, s'en distingue par une capacité qui est environ moitié moins considérable.

Les résultats les plus généraux de ces recherches sont donc la découverte de trois acides huileux qui forment un nouveau genre parmi les corps doués de l'acidité ; ensuite la faculté d'acidifier la graisse, en la saponifiant, étendue, presque en même temps que reconnue, à un assez grand nombre de bases qui diffèrent beaucoup les unes des autres par leurs propriétés physiques. Si ces généralités ne sont pas plus nombreuses, cela tient à la marche que j'ai suivie, qui peut paroître minutieuse au premier coup d'œil, parce qu'elle recule les généralités à la fin du travail, mais qui a le grand avantage d'être sûre et de retracer l'esprit d'induction qui a guidé un auteur dans ses recherches. En effet, quand on entreprend un travail où tout est à faire, il faut d'abord poser des bases fixes qui servent de point de départ pour les expériences ultérieures, et de terme de comparaison pour les observations nouvelles ; mais ces bases ne peuvent être d'abord que des faits particuliers ; on ne doit donc demander à celui qui les établit que de l'exactitude et de la précision. Ce n'est que par la suite, lorsque ses recherches seront assez multipliées, qu'on sera en droit d'exiger des généralités qui, en ajoutant au prix de ses premiers travaux, justifieront les détails avec lesquels il les avoit exposés. Or, dans les Mémoires que j'ai présentés à la Classe, et qui m'ont sans cesse occupé depuis 1811, je me suis laissé constamment diriger par cette méthode. Ainsi, dans le résumé qui présente l'enchaînement de mes travaux, on voit que j'ai d'abord étudié individuellement deux corps gras retirés du savon de graisse

de porc, que j'en ai composé un genre caractérisé par l'acidité ; qu'en recherchant ensuite les rapports qui pouvoient exister entre les corps et la graisse, j'ai été conduit à réduire celle-ci en deux principes immédiats non acides, que j'ai réunis dans un genre bien distinct du premier. Enfin la conversion totale de la graisse en principe doux et en acides huileux, la distinction de deux genres de corps gras et les analyses de la graisse et de son savon ont été les bases fondamentales que j'ai cherché à établir.

Faisons voir maintenant que mes nouveaux travaux sont assez nombreux, et tellement d'accord avec les bases antérieurement établies, qu'ils les changent en généralités, et réduisent ainsi l'histoire des corps gras à un petit nombre de faits principaux : premièrement, l'analyse du savon de graisse de porc est devenue une formule pour décomposer ceux des graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar, d'oie, des huiles de poisson, d'olive, etc. Ces analyses s'accordent à résoudre chacune de ces graisses saponifiées en deux acides huileux. Deuxièmement, l'analyse de la graisse de porc, appliquée à ces mêmes graisses prises dans l'état naturel, en a extrait deux principes immédiats, non acides, de fluidité différente. Troisièmement, la conversion de la graisse de porc en acides huileux, et en principe doux, opérée par les alcalis, a lieu pour toutes les graisses avec les mêmes phénomènes.

La connoissance des deux principes immédiats qui forment les graisses et les huiles rend bien compte des divers degrés de fluidité de leurs composés, mais n'explique pas la cause des différences de couleur et d'odeur que présentent plu-

sieurs d'entre eux. Ici commence un nouvel ordre de faits concernant la découverte de la cause de ces différences, lesquelles sont dues à des corps particuliers qu'on ne peut confondre avec les deux premiers dont nous avons parlé.

Tous ces nouveaux travaux composent le sixième, le septième et huitième Mémoire de mes Recherches sur les Corps gras. Dans le sixième, que je présente aujourd'hui à la Classe, je me suis proposé d'examiner les graisses d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar et d'oie; et en même temps de déterminer jusqu'à quel point les principes immédiats de ces graisses, et les acides huileux qu'ils sont susceptibles de produire, se rapprochent de ceux de la graisse de porc. Dans le septième je m'occupe de l'huile du *delphinus globiceps*, et de l'huile de poisson du commerce.

Le beurre étant de tous les corps gras que j'ai analysés celui qui m'a donné le principe odorant le plus abondant, le plus facile à extraire, et le mieux caractérisé, et étant d'ailleurs si intéressant, et comme principe du lait, et comme aliment, fera l'objet du huitième Mémoire, auquel je réunirai les observations que j'ai faites sur les principes odorans de la graisse de mouton, et des huiles de dauphin et de poisson.

Pour désigner des corps qui avoient été confondus ensemble, ainsi que plusieurs autres dont j'ai fait connoître le premier l'existence, je me suis servi, jusqu'ici, de périphrases, en attendant que la nature de ces substances fût mieux déterminée. Aujourd'hui, mes observations sont assez multipliées pour que je remplace ces périphrases par des noms spéciaux qui, en donnant plus de rapidité au discours,

concourront en même temps à mieux faire sentir les rapports de ces corps les uns avec les autres. Je nommerai *cholestérine*, de $\chiολη$, bile, et $\sigma\sigma\epsilon\rho\epsilon\omicron\varsigma$, solide, la substance cristallisée des calculs biliaires humains, et *cétine*, de $\kappa\eta\tau\omicron\varsigma$, baleine, le blanc de baleine ou spermacéti. Les deux corps gras qui ont été décrits dans le troisième Mémoire sous les dénominations de substance grasse, de substance huileuse, seront désignés dans la suite de ces recherches par les noms de *stéarine* et d'*élaïne* : celui-ci est dérivé de $\epsilon\lambda\alpha\iota\omicron\nu$, huile ; et le premier, de $\sigma\sigma\epsilon\alpha\rho$, suif. Enfin, j'appellerai *acide margarique* la margarine ; *acide oleïque* l'acide que j'ai désigné par l'expression de graisse fluide (1) ; et *acide cétique* la substance concrète acide, que l'on obtient en saponifiant la cétine, et qui a été décrite sous la dénomination de *spermacéti saponifié*. Les *margarates*, les *oléates*, les *cétates* seront les noms génériques des savons ou combinaisons que ces acides sont susceptibles de former, en s'unissant aux bases salifiables.

§. Ier.

De plusieurs propriétés que l'on peut reconnoître dans les graisses qui font le sujet de ce Mémoire, sans les décomposer.

1. *Graisse humaine.* Une graisse extraite des reins d'un homme qui avoit été supplicié, étoit colorée en jaune. Elle

(1) Il auroit été plus conséquent de dire *acide élaïque*, au lieu de *acide oleïque*, mais la dureté du mot élaate pour désigner les combinaisons de cet acide m'a déterminé pour le second.

n'avoit aucune odeur. A 40^d elle jouissoit d'une fluidité parfaite, elle la conservoit jusqu'à 25^d, où elle commençoit à se troubler. A 23^d, elle étoit demi-opaque. Enfin, à 17^d elle étoit prise en une seule masse dans laquelle on distinguoit une matière solide blanche et une huile jaune.

Une graisse humaine extraite des cuisses d'un homme mort d'une maladie aiguë étoit pareillement colorée et inodore. A 15^d elle étoit parfaitement limpide. Ayant été conservée pendant plusieurs jours à cette même température, dans un flacon fermé, elle déposa une substance concrète; mais au bout de quinze jours elle n'étoit point encore prise en une seule masse solide; une huile jaune surnageoit sur la partie concrète.

Il est évident, d'après l'examen de ces graisses, que la fluidité de la graisse humaine peut varier. Ces variations tiennent à des proportions diverses de stéarine et d'élaïne, car la partie concrète de la graisse est une combinaison d'élaïne avec excès de stéarine, et la partie fluide est une combinaison de stéarine avec excès d'élaïne.

2. *Graisse de mouton.* Elle étoit blanche, presque inodore dans l'état de fraîcheur; ce n'est que par son exposition à l'air qu'elle acquit une très-légère odeur de chandelle. Quand on fond séparément, à la température de 50^d, des graisses qui ont été prises sur plusieurs animaux, on en trouve dans lesquelles le thermomètre descend à 37 et remonte à 39, et d'autres dans lesquelles il descend à 40 et remonte à 41.

3. *Graisse de bœuf.* Elle étoit d'un jaune pâle, son odeur très-légère. Dans une expérience, un thermomètre plongé

dans la graisse fondue à 50^d, descendit à 37 et remonta à 39.

4. *Graisse de jaguar*. Elle avoit une couleur jaune orangée, une odeur particulière très-désagréable. Le thermomètre que j'y plongeai, après l'avoir fondue à 40^d, descendit à 29, et remonta à 29,5 environ ; mais il restoit encore beaucoup de graisse qui n'étoit pas figée.

5. *Graisse d'oie*. Elle étoit très-légèrement colorée en jaune, elle avoit une odeur agréable. Elle m'a paru avoir la même fusibilité que la graisse de porc.

6. Aucune de ces graisses n'étoit acide. Soit qu'on les étendit sur un papier de tournesol, soit qu'on en mêlât la solution alcoolique avec l'extrait aqueux de ce principe colorant.

7. 100 d'alcool bouillant d'une densité de 0,821 ont dissous

| | |
|------|-----------------------|
| 2,48 | de graisse humaine. |
| 2,26 | de graisse de mouton. |
| 2,52 | de graisse de bœuf. |
| 2,18 | de graisse de jaguar. |

100 d'alcool bouillant d'une densité de 0,816 en ont dissous 2,80 de graisse de porc.

§ II.

Des changemens de nature que les graisses éprouvent de la part de la potasse.

8. Toutes les graisses se sont parfaitement saponifiées, sans le contact de l'air, dans une cloche placée sur le mer-

cure ; toutes se sont comportées comme la graisse de porc , c'est-à-dire qu'il y a eu formation de *graisse saponifiée* et de *principe doux* , qu'il ne s'est pas produit d'acide carbonique , et que les savons formés ne contenoient pas, ou que des traces d'acide acétique.

9. Les graisses saponifiées avoient plus de tendance à cristalliser en aiguilles que les graisses naturelles, elles étoient solubles en toutes proportions dans l'alcool bouillant d'une densité de 0,821. On pouvoit démontrer, dans la solution, comme dans celle de graisse saponifiée de porc, l'acide margarique et l'acide oléique. Elles étoient moins fusibles que les graisses d'où elles provenoient. Ainsi dans la graisse saponifiée d'homme, fondue, le thermomètre s'arrêtoit à 35^d, où la congélation d'une partie du liquide avoit lieu. Dans celle du mouton, il descendoit à 48^d et remontoit à 50^d ; dans celle de bœuf il restoit stationnaire à 48^d, et dans celle de jaguar à 36^d.

10. Les graisses saponifiées de mouton et de bœuf avoient sensiblement la même solubilité dans les eaux de potasse et de soude que celle de porc.

| | |
|------------------------------------------------------------|-------------------|
| 100 de graisse saponifiée de mouton ont été dissous par... | 15,41 de potasse. |
| 100 <i>idem</i> | 10,27 de soude. |
| 100 de graisse saponifiée de bœuf ont été dissous par..... | 15,42 de potasse. |
| 100 <i>idem</i> | 10,24 de soude. |
| 100 de graisse saponifiée de porc ont été dissous par..... | 15,4 de potasse. |
| 100 <i>idem</i> | 10,29 de soude. |

11. Il ne se produit certainement point d'acide carbonique dans la saponification des graisses, car si l'on prend deux quantités égales d'une même solution de potasse, et que

l'une d'elles soit employée à saponifier une graisse quelconque de celles que nous avons examinées, on trouve, en décomposant par l'acide hydrochlorique le savon qui s'est produit, que la quantité d'acide carbonique est sensiblement égale à celle contenue dans la portion d'alkali qui n'a pas servi à la saponification; les différences que l'on peut observer entre les quantités de gaz acide carbonique, retirées des deux portions de potasse, sont tantôt en plus, tantôt en moins dans celle qui a servi à la saponification. C'est ce dont on peut se convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant.

Alkali qui a servi à la saponification. Alkali qui n'a pas servi à la saponification.

| | | | |
|-------------------|---|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Graisse d'homme | } | quantité a d'acide carbonique..... | Quantité a d'ac. carb. 5 + centimètres cubes. |
| Graisse de mouton | | | |
| Graisse de bœuf | } | quantité a d'ac. carb. + 5 centimètres cubes. | Quantité a d'acide carbonique. |
| Graisse de jaguar | | | |
| Graisse de porc. | } | quantité a d'ac. carb. + 1 centimètre cube. | Quantité a d'acide carbonique. |
| | | | |

Les quatre premières opérations ont été faites sur 20 grammes; la dernière sur 16,5.

12. Pour savoir s'il se produiroit de l'acide acétique dans la saponification des graisses d'homme, de mouton, de bœuf, j'ai saponifié 20 grammes de chacune de ces graisses par la potasse à la chaux, j'ai décomposé le savon par l'acide tartarique, j'ai décanté le liquide aqueux et je l'ai distillé. Puis

j'ai neutralisé le produit par l'eau de barite, et j'ai fait évaporer à siccité pour avoir le résidu salin.

13. Le résidu salin de graisse humaine étoit inappréciable à la balance. Je ferai observer que le liquide aqueux qui provenait de la décomposition d'un savon préparé avec la graisse des reins, et celui d'un savon préparé avec la graisse du sein d'une femme, avoient une odeur de fromage extrêmement prononcée : ce qui sembleroit indiquer l'existence de l'arôme du beurre dans ces graisses. Mais toutes les graisses humaines ne présentent pas ce principe, car celle des cuisses en étoit absolument dépourvue.

14. Le résidu salin obtenu du savon de graisse de monton pesoit à peine 0^{gr},06 (1) ; il exhaloit, par l'acide phosphorique, une odeur de bouc mêlée d'une odeur piquante, acétique.

15. Le résidu salin du savon de graisse de bœuf n'étoit pas en quantité appréciable, cependant le liquide aqueux, provenant de la décomposition du savon, étoit acide et ambré ; l'odeur étoit absolument la même que celle qu'exhalent les bœufs quand ils ont été échauffés par une longue course.

16. Le principe odorant est bien plus développé dans la graisse de jaguar saponifiée que dans celle qui ne l'a pas été. Cette odeur, que je ne puis définir, m'a rappelé celle qui se répand quelquefois dans les ménageries d'animaux féroces.

(1) Ce résidu retenoit encore un peu de principe doux. A la vérité la graisse saponifiée retenoit du principe odorant, et il s'en étoit volatilisé, lorsqu'on avoit fait évaporer la combinaison de ce principe avec la barite.

17. Les conséquences que l'on peut tirer de ces observations, c'est que l'action de la potasse développe dans les graisses de mouton, de bœuf et même de jaguar, des principes odorans qui sont analogues, s'ils ne sont identiques à ceux que les animaux exhalent dans certaines circonstances, et en second lieu c'est que la propriété acide accompagne ces principes. La petite quantité dans laquelle ils se trouvent, relativement à celle des corps gras saponifiés, ne m'a pas permis de les soumettre à des recherches suffisamment étendues pour prononcer immédiatement sur leur nature; cependant l'analogie qui semble exister entre ces principes, et celui qui imprime son odeur au beurre, m'a déterminé à renvoyer quelques considérations à l'histoire de ce dernier.

18. Je ne puis mieux terminer ce paragraphe qu'en donnant les proportions de graisse saponifiée et de matière soluble dans l'eau, en lesquelles 100 de graisse sont susceptibles de se changer.

| | | | |
|------------------------|---|-------------------------|----------|
| Graisse d'homme..... | { | Graisse saponifiée..... | 95 |
| | | Matière soluble..... | 5 |
| Graisse de mouton..... | { | Graisse saponifiée..... | 95,1 |
| | | Matière soluble..... | 4,9 |
| Graisse de bœuf..... | { | Graisse saponifiée..... | 95 |
| | | Matière soluble..... | 5 |
| Graisse de porc..... | { | Graisse saponifiée..... | 94,7 |
| | | Matière soluble..... | 5,3 (1). |

La quantité de matière soluble a été conclue des poids de la graisse saponifiée, par la raison que je n'ai pu isoler entièrement la première d'une certaine quantité d'eau et de

(1) Cette proportion diffère un peu de celle rapportée dans le troisième Mémoire, n°. 10. Mais je crois celle que je donne ici plus exacte.

toute substance saline. Ainsi le liquide sirupeux qui contenoit le principe doux produit par la saponification, quoiqu'évaporé jusqu'à ce qu'il commençât à se volatiliser, pesait toujours beaucoup plus que la graisse n'avoit perdu de matière soluble. Par exemple, le sirop obtenu de 100 de graisse humaine pesoit 9,4; celui de graisse de mouton pesoit 8; le sirop de graisse de bœuf et de graisse de porc pesoient chacun 8,6.

§ III.

Examen des savons de graisse et de potasse.

19. Tous ces savons, séparés de leur eau-mère, ont été dissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement et le repos, il s'est déposé de la matière nacrée que je nommerai dorénavant *surmargarate de potasse* (1), et la liqueur est devenue alcaline. On a filtré celle-ci et on l'a neutralisé avec

(1) Le savon de graisse de jaguar ayant été délayé dans l'eau a déposé une matière nacrée très-brillante qui n'étoit pas du surmargarate de potasse comme les dépôts nacrés de tous les autres savons, mais de l'acide margarique tenant un peu de margarate de chaux et peut-être de l'acide oléique. Cette matière se fondoit entre 42 et 43°. L'alcool bouillant l'a dissoute, à l'exception du margarate de chaux; il a déposé en refroidissant des lames brillantes qui ont été saturées de potasse; la combinaison qui en est résulté étoit nacrée; elle a été dissoute en totalité par l'eau bouillante, et par le refroidissement la solution a donné de véritable *surmargarate de potasse*, lequel a été soumis au traitement de purification exposé n°. 20. Il est vraisemblable que la matière nacrée très-brillante du savon de jaguar contenoit outre la margarine un peu d'acide oléique. Comme je n'ai eu qu'une très-petite quantité de graisse de jaguar à ma disposition, je n'ai pu m'assurer si ce dépôt privé de potasse étoit un résultat essentiel de la décomposition spontanée du savon de cette graisse.

l'acide tartarique; par le repos il s'est produit du nouveau surmargarate, et de l'alcali a été mis à nu. La liqueur a été filtrée, puis neutralisée comme la première fois. Enfin, on a répété les mêmes opérations jusqu'à ce qu'il n'y ait plus eu de dépôt nacré. Alors on a eu un oléate de potasse qui a été décomposé par l'acide tartarique. Le savon s'est donc réduit en *surmagarate de potasse* et en *acide oléique*. Examinons maintenant les rapports des acides margarique et oléique de ces savons avec les mêmes acides retirés du savon de graisse de porc.

ARTICLE PREMIER.

De l'Acide margarique.

20. Les surmargarates de potasse furent tous purifiés de la manière suivante. On passa trois fois de l'eau distillée sur les filtres qui les contenoient. On les fit égoutter; on les mit dans plus de quinze fois leur poids d'eau bouillante. On filtra les liqueurs refroidies, et on passa à trois reprises de l'eau froide sur les filtres. Enfin, les surmargarates furent séchés à l'air, puis traités par l'alcool bouillant. Quand celui-ci fut refroidi, on le filtra, on passa de l'alcool sur les filtres, on pressa les surmargarates qui y étoient restés, puis on les fit sécher au soleil.

21. Les surmargarates ainsi préparés ont été analysés par l'acide hydrochlorique avec les mêmes soins que celui retiré du savon de graisse de porc. On a obtenu les résultats suivans :

| | | |
|----------------------------------|---|--------------------------------|
| Surmargarate de graisse humaine | } | Acide margarique 91,8848...100 |
| | | Potasse..... 8,1151... 8,83 |
| Surmarg. de graisse de mouton.. | } | Acide margarique 92,012...100 |
| | | Potasse..... 7,988..... 8,68 |
| Surmarg. de graisse de bœuf.... | } | Acide margarique 91,925...100 |
| | | Potasse..... 8,075.....8,78 |
| Surmarg. de graisse de jaguar... | } | Acide margarique 92,075...100 |
| | | Potasse..... 7,925.....8,6 |
| Surmarg. de graisse d'oie..... | } | Acide margarique 91,94...100 |
| | | Potasse.....8,06.....8,77 |

Le surmargarate de graisse de porc étant formé de 100 d'acide, et 8,8 d'alcali, il s'ensuit que tous ces surmargarates sont assujettis à la même composition.

22. Nous avons fait bouillir des proportions égales d'eau et de ces surmargarates, pour savoir s'ils se comporteroient tous de la même manière : aucun d'eux n'a été dissous. Les seules différences que l'on ait remarquées, étoient dans la demi-transparence plus ou moins grande des liquides, et ensuite dans quelques globules d'apparence grasse qui se sont manifestés à la surface de l'eau qui avoit bouilli avec le surmargarate de mouton. Le surmargarate de bœuf étoit moins opaque que celui de mouton, et celui-ci moins que le surmargarate de porc. Un fait qui m'a paru digne d'être rapporté, c'est que 1 partie de ce dernier surmargarate et 10 d'eau bouillante forment un mucilage qui semble perdre de sa transparence lorsqu'on y ajoute 18190 parties d'eau. Il ne me paroîtroit pas impossible qu'une grande masse de ce liquide, à la température de l'ébullition, ne disposât les surmargarates à se réduire en margarates neutres et en acide margarique.

23. L'alcool bouillant d'une densité de 0,832 a dissous

les surmargarates en toutes proportions , lorsque ceux - ci ne contenoient pas de margarate de chaux. Je citerai un exemple : 20^{gr.} d'alcool ont dissous 50^{gr.} de surmargarate de bœuf à la température de 60 , et on a fait concentrer l'alcool au point que le liquide étoit au surmargarate comme 1 : 6 , sans qu'il y ait eu de précipité. Les autres surmargarates ont présenté des résultats semblables.

24. Comparons maintenant les acides des divers surmargarates. Tous étoient d'un blanc brillant , insipides , presque inodores , insolubles dans l'eau ; solubles dans l'alcool bouillant en toutes proportions : leurs combinaisons saturées de potasse étoient solubles dans l'eau bouillante , et par le refroidissement elles se réduisoient en potasse et en surmargarate insoluble. Les différences qu'ils m'ont présentées sont dans la fusibilité , dans la disposition et la grandeur des aiguilles qui sont produites lorsqu'on laisse refroidir l'acide margarique à la surface de l'eau. On jugera de ces différences dans les descriptions suivantes.

25. *Acide margarique d'homme.* J'en ai obtenu sous trois formes différentes , 1^{o.} en aiguilles très-fines et allongées , disposées en étoiles planes ; 2^{o.} en aiguilles très-fines et très-courtes qui formoient des dessins onvés semblables à ceux de l'acide margarique des cadavres ; 3^{o.} en cristaux assez larges , brillans , disposés en étoiles absolument semblables à l'acide margarique de porc.

Le thermomètre plongé dans ces derniers cristaux fondus est descendu à 56,5 , et est remonté à 56,8. Les premiers cristaux se fondoient entre 55 et 56.

26. *Acide margarique de mouton.* De l'acide retiré du

premier dépôt de surmargarate, qui s'étoit formé dans le savon de mouton, étoit en aiguilles fines radiées; le thermomètre qu'on y plongeoit, après l'avoir fondu, descendoit à 59^d,5, et remontoit à 60^d. De l'acide retiré des derniers dépôts de surmargarate, cristallisoit en aiguilles plus larges que le précédent, et se fondoit à 56^d.

27. *Acide margarique de bœuf*. Il cristallisoit en petites aiguilles radiées; quand il se figeoit, le thermomètre qui étoit à 59^d,5 remontoit à 59^d,9.

28. *Acide margarique de jaguar*. Il cristallisoit en petites aiguilles radiées; il étoit fusible à 55^d,5.

29. *Acide margarique d'oie*. Il cristallisoit en belles lames brillantes comme l'acide margarique de porc; il se fondoit à 55^d.

30. On voit, d'après ce qui précède, que les acides margariques de bœuf et de mouton ont les plus grands rapports, tant par leur forme que par leur fusibilité; que l'on peut obtenir ceux d'homme, de porc, jouissant des mêmes propriétés; et enfin que l'acide margarique de jaguar et d'oie se rapprochent beaucoup de ces derniers. La différence de l'acide le plus fusible, avec celui qui l'est le moins, est de cinq degrés.

ARTICLE 2.

De l'Acide oléique.

31. Les premières expériences que je fis sur l'oléate de barite pour en déterminer la proportion des élémens, me

donnèrent celle de 100 d'acide à 28,39 de base (1). Des expériences postérieures, rapportées dans mon quatrième Mémoire, me firent préférer à cette proportion celle de 100 à 27 (ou plus exactement de 100 à 26,97), d'où je conclus que 100 d'acide oléique neutralisoient une quantité de base contenant 2,83 d'oxygène. Enfin, il y a un an, ayant repris ce travail pour comparer l'oléate de barite de graisse de porc avec ceux des graisses de mouton et de bœuf, je trouvai le rapport de 100 à 30, et j'avoue que je l'ai cru plus exact que le précédent, jusqu'à ces derniers temps où ayant comparé avec le plus grand soin l'acide oléique de toutes les graisses (2) qui font le sujet de ce Mémoire, j'ai trouvé que la proportion la plus satisfaisante étoit celle de 100 à 27, qu'en conséquence l'acide neutralisoit 2,835 d'oxygène dans les bases. Cette détermination de la capacité de saturation de l'acide oléique est d'ailleurs confirmée par celle déduite des analyses des divers oléates de strontiane et des divers sous-oléates de plomb. L'analyse de l'oléate de strontiane rapportée dans mon quatrième Mémoire s'accordoit bien avec celle de l'oléate de barite, mais celle du sous-oléate de plomb s'en éloignoit beaucoup, car au lieu du rapport théorique de 100 à 79,308, j'avois obtenu celui de 100 à 104. Mes dernières expériences font disparaître cette anomalie en donnant le rapport de 100 à 81,81 (3).

(1) 2^e. Mémoire, n^o. 20. Je ferai observer qu'au lieu de 28,95 de base, il faut lire 28,39.

(2) Excepté celle de jaguar.

(3) J'ai analysé ce sous-oléate de plomb de plusieurs manières: 1^o. en le faisant brûler dans une petite capsule de porcelaine; 2^o. en le traitant par l'alcool

Acide oléique de graisse humaine.

| | barite. | strontiane. | plomb. |
|----------------|--------------|----------------|--------|
| Acide. | 100. | 100. | 100 |
| Base. | 26. | 19,41. | 82,48 |

Acide oléique de graisse de mouton.

| | barite. | strontiane. | plomb. |
|----------------|----------------|----------------|--------|
| Acide. | 100. | 100. | 100 |
| Base. | 26,77. | 19,38. | 81,81 |

Acide oléique de graisse de bœuf.

| | barite. | strontiane. | plomb. |
|----------------|----------------|----------------|--------|
| Acide. | 100. | 100. | 100 |
| Base. | 28,93. | 19,41. | 81,81 |

Acide oléique de graisse d'oie.

| | barite. | strontiane. | plomb. |
|----------------|----------------|----------------|--------|
| Acide. | 100. | 100. | 100 |
| Base. | 26,77. | 19,38. | 81,34 |

Acide oléique de graisse de porc.

| | barite. | strontiane. | plomb. |
|----------------|--------------|----------------|--------|
| Acide. | 100. | 100. | 100 |
| Base. | 27. | 19,38. | 81,8 |

32. Il n'est pas facile d'obtenir l'acide oléique dans un état de pureté aussi constant que l'acide margarique ; cependant

et le carbonate d'ammoniaque, puis calcinant le carbonate de plomb après l'avoir lavé plusieurs fois avec l'alcool absolu. J'ai eu le soin d'incinérer l'extrait alcoolique. 3°. Enfin en le traitant par l'acide nitrique, faisant évaporer jusques à siccité et décomposant le résidu par une solution alcoolique de carbonate d'ammoniaque : le lavage alcoolique étoit évaporé à siccité et le résidu incinéré. Dans tous les cas les oxides de plomb ont été traités par l'acide nitrique avant d'être pesés.

je pense que ceux qui ont servi à mes analyses étoient assez purs (1); à quelques degrés au-dessus de zéro, ils conservoient leur fluidité. D'ailleurs, comme ils avoient été préparés de la même manière et dans les mêmes circonstances, mes expériences peuvent être regardées comme comparatives, et certainement elles établissent autant de rapports entre les divers acides oléiques qu'entre les divers acides margariques. Les différences que les premiers m'ont présentées sont si légères, que je crois superflu d'en parler. Je ferai observer que quand il s'est développé un principe odorant dans la saponification, ce principe se retrouve dans l'acide oléique:

§ IV.

Analyse des Graisses par l'alcool.

33. J'ai trouvé un grand avantage, pour l'accélération du travail, dans l'emploi de l'alcool d'une densité de 0,791 à 0,798, au lieu de l'alcool d'une densité de 0,821 dont j'avois fait usage dans mes premières expériences analytiques. Cet avantage tient à ce que la faculté de l'alcool absolu pour dissoudre les corps gras diminue dans une progression extrêmement rapide par sa combinaison avec l'eau, et cela, depuis la densité de 0,795 jusqu'à celle de 0,821 (2). Du reste, j'ai

(1) J'examinerai plus tard la nature des cristaux que j'ai tirés de l'acide oléique.

(2) En voici la preuve :

100 d'alcool bouillant d'une densité de 0,7908 ont dissous 100 de stéarine de

suivi dans mes nouvelles analyses la même marche que dans celle de graisse de porc. J'ai exposé la graisse à l'alcool bouillant, et j'ai laissé refroidir; par le refroidissement la portion de graisse dissoute s'est séparée en deux combinaisons: l'une avec excès de stéarine s'est déposée; l'autre avec excès d'élaine, est restée en dissolution. On a séparé la première par la filtration, et en distillant la liqueur filtrée et en ajoutant sur la fin de l'opération un peu d'eau, on a obtenu la seconde dans la cornue, avec un *liquide alcoolique aqueux*. L'alcool distillé provenant de l'analyse de la graisse humaine n'avait pas d'odeur sensible; il en étoit de même de celui qui avait servi à l'analyse des graisses de bœuf, de porc et d'oie. L'alcool qui avait servi à celle de la graisse de mouton avait une très-légère odeur de chandelle.

34. *Liquides alcooliques aqueux:*

Celui de graisse humaine exhaloit une odeur de bile. Comme celui obtenu de la graisse de porc (3^e. Mémoire, n^o. 19), il donna un extrait jaune et amer. Celui qu'on obtint du premier lavage étoit alcalin. Celui qu'on obtint du dernier étoit acide. Il contenoit de plus une trace d'une huile empyreumatique.

Celui de graisse de mouton n'exhala point l'odeur de bile, mais il donna un extrait acide semblable au précédent.

mouton, et la solution n'étoit pas saturée.

100 d'alcool bouillant d'une densité de 0,7952 ont dissous 16,07 de la même stéarine.

100 d'alcool bouillant d'une densité de 0,805 en ont dissous 6,63.

100 d'alcool bouillant d'une densité de 0,821 en ont dissous 2.

Celui de graisse de bœuf étoit roux alcalin. Il contenoit un peu de muriates de potasse et de soude.

Celui de jaguar avoit une odeur désagréable. Il contenoit de la matière jaune amère, huileuse, et à ce qu'il m'a paru un peu d'acide acétique.

Celui d'oie ne contenoit qu'un peu de matière soluble dans l'eau. Il étoit absolument inodore.

35. Je ferai observer que les graisses de mouton et de bœuf m'ont quelquefois présenté la propriété de colorer l'alcool en bleu; mais ce phénomène est accidentel, il est dû à un corps étranger à la graisse.

36. J'ai traité ensuite, par l'alcool bouillant, la combinaison avec excès de stéarine, jusqu'à ce que j'en aie obtenu une matière fusible à 43^d environ. Quant à la combinaison avec excès d'élaïne, je l'ai abandonnée au froid pour en séparer le plus possible de substance concrète, et je ferai observer que quand on analyse des graisses qui sont en partie fluides à la température de 15^d, et à plus forte raison à une température plus basse, il faut les exposer pendant plusieurs jours à une température telle qu'il s'en sépare le plus possible de stéarine, sans que pour cela la combinaison avec excès d'élaïne soit exposée à se congeler. On filtre la graisse et on traite la matière restée sur le filtre par l'alcool, comme les graisses qui sont solides à la température ordinaire. C'est de cette manière que l'on peut parvenir à faire l'analyse de la graisse d'homme.

37. Maintenant comparons entre elles les stéarines et les élaïnes des graisses dont nous avons entrepris l'examen.

ARTICLE PREMIER.

De la Stéarine.

38. Toutes étoient d'un très-beau blanc, inodores ou presque inodores, insipides, et absolument sans action sur le tournesol.

39. *Stéarine d'homme.* Un thermomètre qu'on y plongea, après l'avoir fait fondre, descendit à 41^d et remonta à 49^d. Par le refroidissement, la stéarine cristallisa en aiguilles très-fines dont la surface étoit plane.

40. *Stéarine de mouton.* Le thermomètre y descendit à 40^d et remonta à 43^d; elle se figea en une masse plane dont le centre, qui s'étoit refroidi plus lentement que les bords, présentoit de petites aiguilles fines radiées.

41. *Stéarine de bœuf.* Le thermomètre y descendit à 39^{d,5}, et remonta à 44^d. Elle se figea en une masse dont la surface étoit plane et parsemée d'étoiles microscopiques. Elle avoit une légère demi-transparence.

42. *Stéarine de porc.* Elle exhaloit une odeur de graisse de porc, lorsqu'elle étoit fondue. Le thermomètre y descendit à 38^d, et remonta à 43^d. Par le refroidissement, elle se prit en une masse dont la surface étoit très-inégale, et qui sembloit formée de petites aiguilles. Lorsqu'elle se refroidissoit promptement, les parties qui touchoient les parois du vase qui la contenoit avoient la demi-transparence du blanc d'œuf cuit.

43. *Stéarine d'oie.* Le thermomètre y descendit à 40^d, et remonta à 43^d. Elle se figeoit en une masse plane.

44. *Solubilité dans l'alcool.* 100 parties d'alcool d'une densité de 0,7952 bouillant ont dissous

21,50 de stéarine d'homme,
16,07 de stéarine de mouton (1),
15,48 de stéarine de bœuf,
18,25 de stéarine de porc (2),
36,00 de stéarine d'oie.

45. *Saponification par la potasse* (3).

| | | | | |
|-------------------------------------------------|---|----------------------------|---|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Stéarine d'homme a donné par la saponification. | } | Graisse saponifiée... 94,9 | } | Elle étoit fusible à 51 ^d . Elle cristallisoit en petites aiguilles réunies en entonnoir. |
| | | Matière soluble... 5,1 | | Le sirop de principe doux pesoit 8,6, l'acétate 0,3 (4). |
| Stéarine de mouton..... | } | Graisse saponifiée... 94,6 | } | Elle commençoit à se troubler à 54 ^d , et le thermomètre s'arrêtoit à 53 ^d ; elle cristallisoit en petites aiguilles fines radiées. |
| | | Matière soluble... 5,4 | | Le sirop de principe doux pesoit 8, l'acétate 0,6, il étoit mêlé du principe aromatique de bouc. |
| Stéarine de bœuf..... | } | Graisse saponifiée... 95,1 | } | Elle commençoit à se figer à 54 ^d , mais elle ne le fut complètement qu'à 52 ^d ; elle cristallisoit en petites aiguilles réunies en globules aplatis. |
| | | Matière soluble... 4,9 | | Le sirop de principe doux pesoit 9,8, l'acétate 0,3. |

(1) Dans une autre expérience on eut 15,04.

(2) Dans une autre expérience on eut 17,65.

(3) Chaque opération fut faite avec 5 gr. de stéarine et 5 gr. de potasse à l'alcool. Dans le tableau suivant on a réduit les résultats à 100 de matière grasse.

(4) C'est-à-dire, le sel que l'on obtint après avoir neutralisé par la barite le produit de la distillation du liquide aqueux qui provenoit du savon décomposé par l'acide tartarique.

| | | |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Stéarine de porc</i> | } Graissesaponifiée.. 94,65 | } Elle commençoit à se figer à 54 ^d , et le thermomètre s'arrêtoit à 52 ^d ; elle cristallisoit en petites aiguilles réunies en globules aplatis. |
| | | |
| <i>Stéarine d'oie</i> | } Graissesaponifiée... 94,4 | } Elle se figeoit à 48 ^d ,5; elle cristallisoit en aiguilles réunies en entonnoir. |
| | | |

46. Tous les savons de stéarine ont été analysés par les mêmes procédés que le savon des graisses d'où elles avoient été extraites. On en a retiré du surmargarate de potasse nacré et de l'oléate; le premier étoit beaucoup plus abondant que le second. L'acide margarique des stéarines avoit absolument la même capacité de saturation que celui retiré des savons des graisses d'où ces stéarines avoient été extraites, seulement je ferai observer que l'acide margarique de la stéarine de mouton étoit fusible à 62^d,5 (1) et celui de la stéarine de bœuf à 62^d, tandis que l'acide margarique des stéarines de porc et d'oie avoit presque la même fusibilité que l'acide margarique de ces mêmes graisses (2).

(1) Une stéarine de mouton m'a donné de l'acide margarique fusible à 61^d; une autre stéarine en a donné de fusible à 64^d,8. Ce dernier cristallisa une première fois en aiguilles allongées, et une seconde fois en petites aiguilles semblables à l'acide margarique de graisse de mouton.

(2) Je n'ai point parlé de la stéarine de graisse de jaguar, par la raison que je n'ai pas eu assez de matière concrète de cette graisse pour avoir pu en isoler de la stéarine fusible à 44°; cependant je me suis assuré qu'elle contenoit les deux principes immédiats des autres graisses. La matière concrète de jaguar étoit

ARTICLE 2.

Des élaines.

47. Toutes étoient fluides à 15^d : conservées pendant un mois dans des flacons fermés, elles ne déposèrent rien. Aucune n'étoit acide.

48. *Odeur, couleur et densité des élaines.*

Élaïne humaine. Jaune, inodore, densité de 0,913 (1).

Élaïne de mouton. Incolore; légère odeur de mouton; densité de 0,916.

Élaïne de bœuf. Incolore, presque inodore; densité de 0,913.

Élaïne de porc. Incolore, presque inodore; densité de 0,915.

Élaïne de jaguar. Citrine; odorante; densité de 0,914.

Élaïne d'oie. Légèrement citrine; presque inodore; densité de 0,929.

49. *Solubilité dans l'alcool à 0,7952.*

Élaïne d'homme. 11gr.,1 ont été dissous par 9 gr. d'alcool bouillant. La solution a commencé à se troubler à 77^d.

Élaïne de mouton. 3gr.,76 ont été dissous, à la température de 75^d, par 3gr.,05 d'alcool. La liqueur s'est troublée à 63^d.

Élaïne de bœuf. 5gr.,8 ont été dissous à la température de 75^d par 4gr.,7 d'alcool. La liqueur s'est troublée à 63^d.

Élaïne de porc. 11gr.,1 ont été dissous à la température de 75^d, par 9 gr. d'alcool. La liqueur s'est troublée à 62^d.

Élaïne de jaguar. 3gr.,35 ont été dissous à 75^d par 2gr.,71 d'alcool. La liqueur s'est troublée à 60^d.

Élaïne d'oie. 11gr.,1 ont été dissous, à la température de 75^d, par 9 gr. d'alcool. La solution ne s'est troublée qu'à 51^d.

blanche; elle avoit une légère odeur de graisse de porc; elle se fondoit à 36^d. La potasse la convertit en acide margarique oléique et principe doux d'une saveur désagréable.

(1) J'ai eu de l'élaïne humaine parfaitement incolore.

Saponification par la potasse.

50. La détermination de la quantité de matière soluble que les élaines cèdent à l'eau dans la saponification, présente beaucoup plus de difficultés que la même détermination faite sur les stéarines. Cela tient à ce que celles-ci sont moins altérables que les élaines, à ce qu'il est moins difficile de les obtenir dans un état constant de pureté ; enfin à ce que les graisses saponifiées qu'elles donnent, ayant moins de fusibilité que les élaines saponifiées, il est plus facile de les peser sans perte. Les élaines de mouton, de porc, de jaguar, d'oie, extraites par l'alcool, ont donné par l'action de la potasse

$$\left\{ \begin{array}{l} 89 \text{ de graisse saponifiée.} \\ 11 \text{ de matière soluble.} \end{array} \right.$$

L'élaine de bœuf extraite de la même manière, a donné

$$\left\{ \begin{array}{l} 92,6 \text{ de graisse saponifiée.} \\ 7,4 \text{ de matière soluble.} \end{array} \right.$$

Les graisses naturelles n'ayant perdu que 5 pour 100 de matière soluble, et les stéarines en ayant perdu 5,25 (terme moyen des expériences rapportées plus haut), et d'un autre côté les stéarines se convertissant par l'action des alcalis en acides margarique, oléique, et principe doux, ainsi que les élaines obtenues sans l'intermède du calorique et de l'alcool, j'en conclus que les élaines qui avoient perdu 11 de matière soluble par la saponification, pouvoient avoir éprouvé un commencement d'altération. En conséquence, je saponifiai 100 d'élaine humaine qui n'étoit pas encore figée à zéro et qui, à 40° — 0 ne se coaguloit qu'en partie seulement. Elle se convertit en

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{graisse saponifiée } 95. \\ \text{matière soluble.} \text{ } 5. \end{array} \right.$$

Le sirop de principe doux pesoit 9,8 , et la graisse saponifiée étoit fusible entre 34^d et 35^d. 2^o. 100 d'élaine de porc, parfaitement incolore , parfaitement fluide à 20^d ; elle se convertit en

| | | |
|---|---------------------------|-----|
| { | graisse saponifiée. . . . | 94. |
| | matière soluble. | 6. |

51. Il résulte de ces faits , 1^o. que les élaines dans lesquelles on ne peut reconnoître aucune altération sensible , cèdent à l'eau autant ou peu plus de matière soluble , que les graisses naturelles , et que cette quantité est extrêmement rapprochée de celle que donnent les stéarines ; ce qui prouve , au reste , la ressemblance qui existe , sous ce rapport , entre la stéarine et l'élaine , c'est que les graisses qui diffèrent le plus en fusibilité , donnent sensiblement la même quantité de matière grasse par la saponification , et que les diverses élaines paroissent avoir entre elles autant d'analogie que les diverses stéarines.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les graisses , considérées dans leur état naturel , se distinguent les unes des autres par la couleur , l'odeur et la fluidité.

La cause de leur couleur est évidemment un principe étranger à leur propre nature , puisqu'on peut les obtenir parfaitement incolores. Il en est de même de leur odeur ; car si on ne les en prive pas toujours entièrement , on leur en enlève une portion , laquelle suffit pour démontrer que le principe de cette propriété ne peut être confondu avec les corps gras fixes d'où il a été séparé ; enfin la réduction des

graisses en stéarine et en élaïne rend compte des divers degrés de fluidité que l'on observe entre elles. Mais doit-on regarder la stéarine et l'élaïne comme formant deux genres, lesquels comprennent plusieurs espèces, ou bien comme deux espèces dont chacune peut être absolument représentée par une stéarine ou une élaïne obtenue d'une des graisses quelconques qui font l'objet de ce mémoire ?

Si les stéarines sont identiques, elles doivent se comporter absolument de la même manière lorsqu'on les étudiera dans les mêmes circonstances sous tous les rapports possibles. Conséquemment, elles présenteront même forme, même solubilité dans l'alcool, même décomposition par la potasse ; conséquemment, les acides margarique, oléique, et le principe doux qu'elles donneront, seront identiques et en même proportion. Ce que nous venons de dire est applicable aux élaïnes.

Les choses amenées à ce point, la question paroît facile à résoudre, car il semble qu'il n'y ait plus qu'à voir si les stéarines et les élaïnes présentent cette identité de rapports. Or, nous avons observé des différences entre les stéarines amenées à un même degré de fusibilité. Celle d'homme, de mouton, de bœuf et d'oie, se coagulent en une masse dont la surface est plane ; celle de porc en une masse dont la surface est inégale. Les stéarines de mouton, de bœuf, de porc, ont la même solubilité dans l'alcool. La stéarine d'homme est un peu plus soluble, et celle d'oie l'est deux fois davantage. Les élaïnes d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar, de porc, ont une densité d'environ 0,915, et celle d'oie de 0,929. Les élaïnes de mouton, de bœuf, de porc, ont la

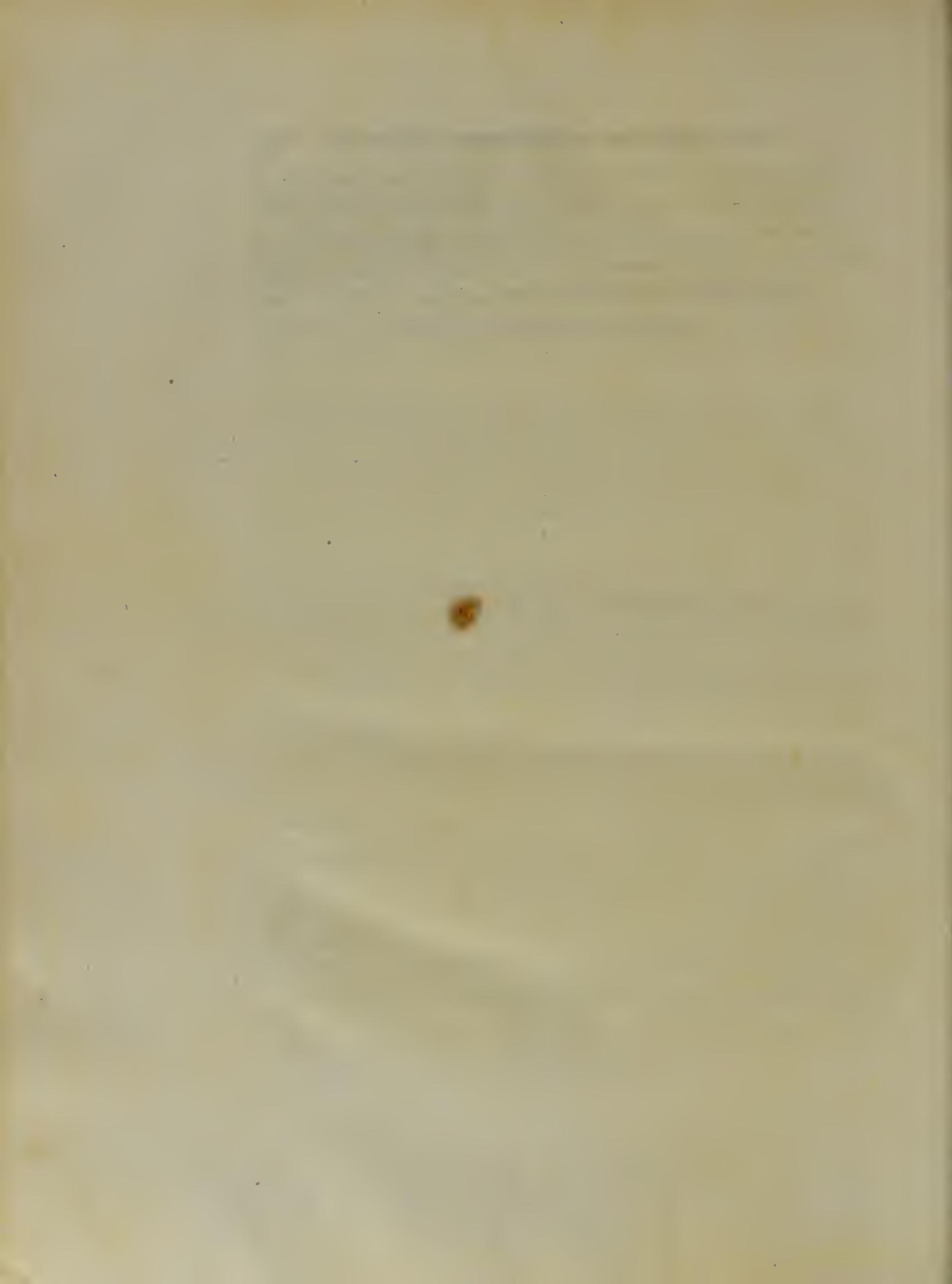
même solubilité dans l'alcool ; l'élaïne d'oie est un peu plus soluble. D'un autre côté , les acides margariques d'homme , de porc , de jaguar et d'oie , ne peuvent être distinguées les uns des autres ; ceux de mouton et de bœuf en diffèrent par une fusibilité de 4 à 5 degrés , et un peu par la forme. Quant aux légères différences que présentent les divers acides oléiques , elles ne sont point assez précises pour que nous puissions en parler.

Ces différences sont-elles suffisantes pour justifier des distinctions entre les stéarines et les élaïnes retirées des diverses graisses ? Je ne le pense point , par la raison que si une stéarine s'éloigne d'une autre par une propriété qui la rapproche d'une troisième , elle s'éloigne de celle-ci par une propriété qui la rapproche de la seconde. Plusieurs caractères ne se réunissent donc pas sur une même stéarine ou une même élaïne pour la séparer des autres. Mais s'ensuit-il que les différences que nous avons fait remarquer doivent être négligées , de manière à ce que l'on conclue affirmativement l'identité parfaite de ces corps ? Non certainement , car la solution de cette question est intimement liée à cette autre : les substances que nous appelons fibrine , albumine , fromage , mucus , etc. , dans les divers animaux constituent-elles des espèces ou des genres ? L'existence de ces corps , comme espèces , s'accorde parfaitement avec l'opinion que j'ai émise il y a long-temps , *que les principes immédiats sont assujettis à des proportions fixes d'éléments , mais qu'ils sont susceptibles de s'unir entre eux en un nombre illimité de proportions , lorsqu'ils ne portent pas dans leurs*

combinaisons des propriétés susceptibles de se neutraliser mutuellement ; mais quelle que soit la certitude de cette manière de penser et la facilité avec laquelle elle ait déjà expliqué les différences que présentent des matières composées de principes immédiats identiques, je ne l'appliquerai point ici pour résoudre la question que j'ai élevée, parce qu'à la rigueur il est possible que les substances que j'ai nommées ci-dessus soient des genres, sans que pour cela les espèces qu'ils renferment aient une composition indéfinie, et qu'en second lieu on conçoit très-bien la difficulté de distinguer ces espèces lorsqu'on considère les nombreux rapports qu'elles peuvent avoir, et combien sont bornées, dans l'état actuel de la science, les propriétés qu'il nous est donné de leur reconnoître. Ces raisons m'ont engagé à faire ressortir quelques différences observées dans les principes immédiats des graisses. Des recherches ultérieures leur donneront plus d'importance, en établissant de nouvelles distinctions entre ces corps, ou apprendront si l'on doit tout-à-fait les négliger.

P. S. Les divers points de fusion indiqués dans ce Mémoire sont peut-être trop foibles, parce que la tige du thermomètre ne plongeait pas dans la matière fondue jusqu'au sommet de la colonne de mercure ; mais si j'avois voulu observer cette condition nécessaire pour obtenir des résultats absolus, je n'aurois pu le faire que pour les substances dont j'avois une grande quantité, dès lors mes ob-

servations n'auroient point été comparables, et je me serois éloigné du but principal de ce Mémoire. Par la même raison je n'ai pas poussé aussi loin que possible la séparation des deux principes immédiats des graisses et de la substance concrète qui se sépare spontanément de l'acide oléique. Je reprendrai ces travaux dans un autre temps.



RECHERCHES CHIMIQUES

Sur plusieurs Corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les Alcalis.

PAR M. CHEVREUL.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

Lu à l'Académie des Sciences le 26 février 1818.

PREMIÈRE PARTIE.

De la Cétine (spermaceti).

1. **D**ANS mon cinquième Mémoire sur les corps gras où j'ai examiné la cétine, j'ai dit que cette substance se saponifioit difficilement par la potasse, qu'elle se convertissoit 1°. en une matière soluble dans l'eau, différant du principe doux des huiles en ce que sa saveur n'étoit pas sucrée; 2°. en un acide gras congénère de l'acide margarique, auquel j'ai donné le nom de cétique; 3°. en un autre acide gras qui m'a paru être analogue à l'acide oléique. J'avois fondé l'existence de l'acide cétique comme corps particulier, sur ce que le savon de cétine, ayant d'ailleurs toutes les propriétés apparentes d'un savon ordinaire bien fait, se délayoit dans l'eau chaude à 70^d. en une matière émulsive homogène, sans qu'il se manifestât à la surface du liquide une matière grasse fondue, sur ce que la matière en suspension, après avoir été séparée

de son liquide, dissoute dans l'alcool ne rougissoit pas le tournesol, et ne se dissolvoit point dans l'eau de potasse bouillante, tandis que la matière nacré (surmargarate de potasse) qui se dépose des savons de graisses ordinaires dissous dans l'eau, rougit le tournesol et est soluble dans l'eau de potasse bouillante; enfin sur ce que l'analyse du dépôt du savon de cétine m'avoit donné pour la capacité de saturation de l'acide cétique la proportion de 100 d'acide et de 8 de potasse, ce qui étoit très-différent de la capacité de saturation de l'acide margarique.

2. Depuis ce travail j'eus l'occasion d'observer, 1°. que la portion du savon de cétine insoluble dans l'eau ou le cétate de potasse étoit en partie gélatineux et en partie nacré; 2°. que du cétate de potasse dissous dans l'alcool se réduisoit en deux sortes de cristaux; 3°. que le cétate de potasse exposé sous une cloche de verre à la chaleur d'un poêle, donnoit un sublimé de matière grasse non acide. Je soupçonnai que mon acide cétique pouvoit être une combinaison ou un mélange d'acide margarique et d'un corps gras non acide; en conséquence j'en traitai par l'eau de baryte une petite quantité, puis je fis bouillir le savon qui en résulta dans l'alcool; la plus grande partie du savon ne fut pas dissoute, et la solution alcoolique refroidie, filtrée et distillée donna un résidu de matière grasse non acide. Mon soupçon étant ainsi vérifié, je fus conduit à soumettre la cétine du commerce à une nouvelle série d'expériences que je vais exposer. L'ayant traitée par l'alcool bouillant de la même manière que la graisse de porc (voyez 3°. Mémoire), j'ai fini par obtenir *une cétine fusible entre 49^d et 48^d,75, et une matière grasse jaune* qui commençoit

à se figer à 32^d, mais qui à 23^d contenoit encore *une huile fluide* qu'on en sépara par la filtration. La *matière grasse jaune* avait été obtenue du premier lavage de la cétine du commerce refroidi, filtré, puis distillé. Elle se trouvait dans le résidu de la distillation. (Voyez pour plusieurs de ses propriétés la note du n^o. 29.),

CHAPITRE PREMIER.

De plusieurs propriétés de la cétine fusible à 49^d.

3. Elle étoit plus sonore, plus brillante et moins onctueuse que la cétine du commerce. Elle étoit aussi moins odorante, ce qui s'accorde avec l'observation que j'ai faite de l'existence de l'odeur rance dans l'huile jaune.

4. La cétine fusible à 49^d étoit un peu moins soluble dans l'alcool que la cétine du commerce, car 100 parties de ce liquide d'une densité de 0,821 ont dissous 2,5 parties de la première, et 3,5 de la seconde. La première solution n'étoit ni acide, ni alcaline au tournesol bleu et rouge, ainsi qu'à l'hématine; par le refroidissement elle se troubloit abondamment et déposoit de petites lames nacrées.

CHAPITRE II.

Action de la potasse sur la cétine fusible à 49^d.

5. Parce que la cétine se saponifie difficilement, et qu'en opérant dans des vases de verre la potasse dissout une grande quantité de silice, j'ai traité 20 grammes de cétine dans mon digesteur distillatoire par 20 grammes de potasse à l'alcool dissous dans 100 grammes d'eau. Le feu étoit appliqué sous

le fond de l'appareil, afin d'éviter l'action décomposante de la chaleur sur la cétine privée d'eau, qui auroit pu s'attacher aux parois du cylindre. Je fis 10 traitemens, dont chacun duroit de 3 à 4 heures. Le produit de la distillation contenoit un peu de matière grasse qu'on avoit soin de remettre dans le cylindre, après chaque traitement.

6. La matière restée dans le cylindre, après la 10^e. opération, paroissoit parfaitement saponifiée; elle fut réunie au produit de la distillation, et le tout fut mêlé à un excès d'acide tartarique étendu d'eau. On obtint un liquide aqueux et une matière grasse qui pesoit, après avoir été lavée et parfaitement séchée, 18,gr.45. J'ai tout lieu de croire que s'il n'y avoit point eu de perte dans le traitement de la cétine, j'aurais obtenu une plus grande quantité de matière grasse.

§ 1^{er}.

Examen du liquide aqueux.

7. Il fut distillé. Le produit n'avoit qu'une très-légère odeur. Neutralisé par la baryte, il donna 0,gr.05 d'un acétate sec un peu jaunâtre. Le résidu de la distillation fut évaporé à siccité, puis traité par l'alcool; celui-ci, évaporé, donna un *liquide syrupeux jaune*, pesant 0,gr.535, qui n'avoit qu'une saveur fade de mucilage, et qui sembloit se figer à la manière du suif, sans cependant devenir solide. Il ne seroit point impossible que dans la saponification des corps gras qui produisent du principe doux, celui-ci fût accompagné de la matière qui se trouve dans *le liquide syrupeux* dont nous venons de parler.

§ II.

De la matière grasse du savon de cétine.

8. Elle étoit d'un jaune citrin ; elle présentoit dans sa cassure, après avoir été fondue à la surface de l'eau, un tissu lamelleux et brillant. Un thermomètre qu'on y plongeait, après l'avoir fondue à 55^{d} , marqua $44^{\text{d}},5$ quand elle commença à se figer ; mais le thermomètre continua à descendre jusqu'à 39^{d} où la congélation fut complète. Enfin avec de l'eau elle se congela entre $44^{\text{d}},5$ et $43^{\text{d}},5$. 100 d'alcool à 0,817 ont dissous, sans bouillir, 115 de matière grasse ; la solution resta plusieurs heures sans se troubler : après 24 heures, elle avoit déposé de très-petites aiguilles brillantes. Elle rougissoit fortement le tournesol, et la liqueur rouge passoit au bleu par l'addition d'eau.

9. Pour savoir si la totalité de la matière étoit acide ou saponifiée, je la fis bouillir avec de l'eau de baryte en excès pendant une heure. Je fis sécher l'espèce de savon qui en résulta, et je m'assurai qu'il ne cédoit point de graisse acide à l'alcool. Je traitai le savon par l'alcool d'une densité de 0,805, jusqu'à ce que ce liquide n'eût plus ou presque plus d'action. J'obtins un résidu de savon de baryte, et des lavages, qui, réunis, déposèrent un peu de ce même savon par le refroidissement. Les lavages refroidis et filtrés furent distillés : le résidu de la distillation (1) contenoit une graisse qui n'étoit point acide, et cependant la baryte ne s'y trouvoit qu'en

(1) Le résidu de la distillation se prit en une masse molle par le refroidissement. L'ayant fait chauffer légèrement, tout fut redissous à l'exception de cristaux qui ayant été recueillis sur un filtre pesaient 0,875, je les pris d'abord pour du mar-

très-petite quantité. Quant aux deux savons de baryte, savoir celui qui avait été dissous dans l'alcool, et celui qui ne l'avait pas été, ils furent décomposés par l'acide muriatique. La graisse qu'ils donnèrent étoit complètement saponifiée.

10. Certain d'après ces résultats que la matière grasse contenoit deux sortes de substances, l'une qui étoit acide, et l'autre qui ne l'étoit point, je déterminai la proportion de ces deux substances par les expériences suivantes. De 100 de matière grasse traitées par la baryte, puis par 600 d'alcool bouillant, on a obtenu, 1^o. un résidu qui, ayant été décomposé par l'acide muriatique, a donné 61,85 de graisse acide fusible à 46^d,50; 2^o. un savon qui s'est déposé de l'alcool par le refroidissement qui contenoit 1,09 de graisse acide; 3^o. une graisse non acide restée en dissolution dans l'alcool refroidi, qui fut traitée d'abord à froid par 6 fois son poids d'alcool à 0,791, puis à une légère chaleur par 4 fois son poids de ce même alcool. Ce qui ne fut pas dissous, traité par l'acide muriatique, donna 0,85 d'une graisse acide fusible à 15^d. Le premier lavage alcoolique évaporé laissa 35,84 d'une graisse non acide fusible à 52^d, et le second lavage 0,74 d'une graisse absolument pareille. En réunissant les produits acides d'une part, et d'une autre part les produits non acides, on a

Graisse acide..... 63,79

Graisse non acide..... 36,21

100,00

garate de baryte cristallisé; mais les ayant examinés, je leur trouvai les propriétés de l'acétate de baryte. L'acide acétique venait probablement de l'alcool plutôt que de la matière grasse.

ARTICLE PREMIER.

De la graisse acide.

11. Elle cristallisoit, après avoir été fondue, en petites aiguilles radiées un peu jaunes. Elle étoit soluble en totalité dans l'eau de potasse bouillante très-étendue; la solution dépositoit par le refroidissement beaucoup de *matière nacrée*. On fit l'analyse de ce savon, de la même manière qu'on avoit fait celle des savons de graisse, et l'on arriva aux mêmes résultats, c'est-à-dire, à réduire le savon en *matière nacrée* et en savon très-soluble dans l'eau froide. Les expériences suivantes prouvent que la première étoit du surmargarate de potasse, et le second, un savon d'acide oléique.

(a) *Matière nacrée.*

12. Elle fut lavée sur le filtre, traitée par l'eau alcalisée bouillante. La liqueur alcaline, refroidie, déposa de la matière nacrée qui fut jetée sur un filtre. Ce qui resta sur le papier fut bouilli à plusieurs reprises dans l'eau distillée. La matière ainsi traitée fut dissoute dans l'alcool bouillant; les cristaux qui se formèrent par le refroidissement furent égouttés, séchés, puis analysés par l'acide muriatique. La moyenne d'un grand nombre d'expériences m'a donné

| | |
|-----------------------|-----|
| Acide margarique..... | 100 |
| Potasse..... | 8,9 |

L'acide margarique étoit fusible à 55^d. Il cristallisoit en petites aiguilles radiées. Il étoit insipide et inodore. A 60^d, il étoit dissous en toutes proportions par l'alcool, d'une densité de 0,820. La solution rougissoit fortement le tournesol, et la liqueur rougie redevenoit bleue lorsqu'on y ajoutoit de l'eau.

13. Quand on n'a pas traité la matière nacrée par l'eau de potasse, qu'on ne l'a point lavée suffisamment avec de l'eau, et qu'on ne l'a point dissoute deux fois dans l'alcool, on peut obtenir une matière nacrée, qui donne à l'analyse un acide margarique dont la fusibilité peut varier entre 44^{d} et 49^{d} (1) et une proportion de potasse qui peut être de 9,88 pour 100 d'acide margarique. La matière nacrée de la cétine m'a paru plus difficile à purifier que celle des savons de graisse de porc, etc., etc.

14. L'acide margarique de la cétine fut uni à de la baryte et à de la strontiane, en observant de suivre les mêmes procédés que ceux décrits dans le 4^e. Mémoire, n^o. 39; on obtint les résultats suivans de l'analyse de ces composés :

| | |
|-----------------------|-----------|
| Acide margarique..... | 100 |
| Baryte..... | 28 |
| Acide margarique..... | 100 |
| Strontiane..... | 20,98 (2) |

Les analyses de margarate de plomb m'ont donné pour 100 d'acide, 85 et 112 d'oxide. J'ai obtenu les mêmes proportions, en opérant sur le margarate de plomb formé avec de l'acide extrait du savon de graisse de porc. Je reviendrai sur ces résultats, quand je m'occuperai de déterminer si l'acide margarique, l'acide oléique, etc., peuvent être considérés comme des hydracides.

(1) Ce que j'attribue à de l'acide oléique, car ayant neutralisé par de la potasse un acide oléique fusible à $46^{\text{d}},5$, et ayant recueilli et purifié la matière nacrée que ce margarate donna, j'en ai obtenu un acide fusible à 55^{d} , et l'eau-mère de la matière nacrée m'a donné une graisse acide fusible à 36^{d} .

(2) Ces résultats que j'ai obtenus directement sont aussi les moyennes d'un grand nombre d'expériences.

(b) *Oléate de potasse.*

15. Je ne crus pas devoir l'épuiser de toute matière nacrée, à cause de la petite quantité de savon qui étoit à ma disposition. En conséquence je le décomposai par l'acide tartarique; j'obtins un *acide oléique fusible* à 18^d, qui étoit jaune, soluble à la température de 25^d en toutes proportions, dans l'alcool d'une densité de 0,821.

Des oléates de baryte de strontiane et de plomb me donnèrent à l'analyse :

| | |
|---------------------|-------|
| Acide oléique..... | 100 |
| Baryte..... | 31,24 |
| Acide oléique..... | 100 |
| Strontiane..... | 23,18 |
| Acide oléique..... | 100 |
| Oxide de plomb..... | 100 |

ARTICLE 2.

De la graisse non acide.

16. Conservée quelques jours dans un flacon fermé, elle donna à l'atmosphère du vaisseau une odeur aromatique. Elle étoit incolore, demi-transparente comme la cire. Lorsqu'on la faisoit refroidir promptement sur l'eau, la surface supérieure ne présentait point de traces sensibles de cristaux; elle étoit plane, tandis que la surface inférieure qui touchoit l'eau étoit profondément sillonnée; quand on la brisoit, on voyoit qu'elle étoit formée de lames brillantes. En ayant laissé refroidir lentement une portion que j'avois fondue dans une capsule de porcelaine, j'ai obtenu une matière dont la

surface supérieure étoit cristallisée en petites aiguilles réunies en étoiles.

17. Un thermomètre plongé dans cette matière fondue à 80^d marqua 57^d quand elle commença à se troubler, et 51^d quand elle fut complètement figée. Tant qu'elle resta liquide, sa transparence étoit parfaite.

18. Elle paroissoit soluble en toutes proportions dans l'alcool à 0,821 et à 0,791. Ces solutions n'avoient aucune action sur le tournesol.

19. 0^{gr},1 chauffé dans une capsule de platine placée sur les charbons ardents, se fondit, se volatilisa, et laissa une quantité de cendre qui donna 0,001 de sulfate de baryte, qui représentent 0,00066 de cette base; donc

| | | |
|-------------------------|----------------|-------|
| Matière grasse. | 99934. | 100 |
| Baryte. | 66. | 0,066 |

20. On traita la matière grasse par cinq fois son poids d'alcool à 0,791, on laissa macérer à la température de 14^d pendant deux jours; on décanta l'alcool, et on le remplaça par cinq nouvelles parties; on décanta, et l'on traita le résidu par de l'alcool chaud. Il resta un savon de baryte dont l'acide étoit fusible à 15^d. Les trois liqueurs alcooliques contenoient évidemment la même substance, avec cette différence que la dernière contenoit un peu plus de savon de baryte que les premières qui en étoient presque dépourvues. Je fis plusieurs expériences sur les deux premières, dont le but étoit de séparer la matière grasse dissoute en deux autres; mais l'examen comparé des cristaux que j'en obtins, et de la matière restée dans les eaux-mères, me fit conclure *que l'alcool ne pouvoit réduire la matière grasse non acide en plu-*

sieurs sortes de substances. En conséquence je pris le parti d'en traiter 3,gr.62 dans le digesteur avec 3,gr.62 de potasse dissous dans 100 grammes d'eau. Je fis huit opérations; la dernière donna une *matière savonneuse, flexible, légèrement citrine*, fusible entre 64 et 60^d, et un liquide alcalin qui ne contenoit point de principe doux.

Examen de la matière savonneuse flexible.

21. 0,gr.500 de cette matière qui avoit été préalablement passée dans l'eau, puis fortement pressée entre des papiers, et fondue, ont donné muriate de potasse 0,gr.047, qui représentent 0,gr.02979, et 0,gr.400 d'une graisse jaune, fusible à 50^d; donc

Graisse fluide à 50^d. 400. 100

Potasse. 29. 7 (1)

22. 0,gr.500 de la *matière flaconneuse flexible*, mis avec 20^{gr}.d'eau, ont perdu leur demi-transparence et leur couleur citrine, en absorbant de l'eau; ils sont devenus blanc de lait. Après trois heures de macération, on a fait bouillir; il

(1) Une matière savonneuse flexible, provenant d'un échantillon de cétine autre que celui qui a été le sujet des expériences rapportées dans le texte du Mémoire, m'a présenté des faits analogues que je rapporterai dans cette note.

100 de matière flexible séchée entre des papiers ont perdu par la fusion 19,8 d'eau.

Cette matière fondue étoit composée de

Matière grasse fusible à 52^d..... 100

Potasse..... 6,52

2 gr. de matière flexible ont été mis avec 5 gr. d'eau chaude, la matière a blanchi et a fini par former un liquide demi-transparent qui s'est pris par le refroidissement en une gelée claire et visqueuse. On a jeté le tout sur un filtre, on a passé dessus 2 litres d'eau. La matière restée sur le filtre ressembloit à de l'hydrate d'alumine. Elle fut mise avec 2 litres d'eau, on fit bouillir, une portion de la matière fit émulsion, une autre portion se sépara à la surface du liquide

s'est produit une émulsion parfaite, qui ayant été concentrée à la moitié de son volume, s'est recouverte de gouttelettes jaunâtres d'apparence huileuse, lesquelles par le refroidissement se sont figées, ont absorbé de l'eau, et ont formé un liquide épais, blanc, mucilagineux. On a étendu cette matière d'une grande quantité d'eau, et on l'a jetée sur un filtre, où on a lavé la matière insoluble, jusqu'à ce que le lavage n'eût plus d'action sur l'hématine. Les lavages réunis et concentrés étoient parfaitement transparens; mais ils se troublèrent par l'acide muriatique, à cause d'un peu de savon qu'ils contenoient; mais cette quantité étoit si petite, qu'on ne put obtenir de matière grasse réunie en globules. La matière restée sur le filtre, ressembloit à de la gelée d'hydrate d'alumine; chauffée doucement dans une petite capsule de platine, elle se changea en un liquide laiteux et mobile, qui se recouvrit bientôt de gouttes huileuses, jaunes. La matière retirée du

en une *huile citrine* qui en se figeant perdit de sa couleur, mais ne devint point mucilagineuse.

On décanta le liquide émulsif, on en fit bouillir la matière grasse qui s'étoit fondue en *huile citrine* avec 2 litres d'eau, celle-ci n'avoit que très-peu d'action sur l'hématine. On fondit ensuite la matière avec cinq décilitres d'eau divisée en dix portions; le 10^e. lavage avoit encore de l'action sur l'hématine.

La matière ainsi lavée ne réagissait ni sur l'hématine, ni sur le tournesol.

Elle étoit formée de

| | |
|---------------------|------|
| Matière grasse..... | 100 |
| Potasse..... | 0,76 |

La matière grasse rougissoit légèrement le tournesol et se fondoit à 52^d.

J'ai observé que cette matière grasse mise avec la potasse ne forme pas de mucilage comme la matière grasse dont il est question dans le texte n^o. 23, parce que vraisemblablement l'eau avoit séparé une plus grande portion de graisse acide de la première matière que de la seconde.

feu, se prit en un mucilage opaque par le refroidissement ; enfin, ayant chassé toute l'eau du mucilage, on a obtenu une matière qui, étant fondue, ressembloit à une huile jaune. Cette matière étoit formée de

Matière grasse, très-légèrement acide au tournesol. . 100

Potasse. 0,63

D'où il suit que l'eau avoit enlevé à la matière savonneuse flexible une grande partie de son alcali, et un atome de graisse saponifiée, et que la matière lavée, quoique ne contenant qu'un peu de potasse, avoit cependant la faculté de faire un mucilage avec l'eau.

Examen de la substance grasse de la matière savonneuse flexible séparée de la potasse.

23. Cette matière mise en contact avec l'eau pendant plusieurs jours, ne devint point mucilagineuse : seulement elle absorba un peu d'eau, et devint blanche. Y ayant ajouté quelques gouttes de potasse, puis ayant exposé la matière à une douce chaleur, j'obtins sur-le-champ un *mucilage* qui étoit *grumelé*, et qui, par conséquent, n'étoit point homogène comme celui du n^o. 22. Ce défaut d'homogénéité étoit dû à un excès de potasse, qui, ne s'étant pas uni à la matière grasse, avoit exercé sur l'eau une affinité telle, que celle-ci n'avoit point formé de mucilage. Cet effet est le même que celui que présente une eau alcaline qui ne dissout point le savon. Ce qui le prouve, au reste, c'est qu'ayant jeté le mucilage grumelé sur un filtre, et ayant passé de l'eau dessus, il resta une matière qui, délayée dans l'eau, forma un mucilage ho-

mogène semblable à celui du n^o. 22. L'eau filtrée tenoit un peu de savon en dissolution.

24. Il étoit bien prouvé par les expériences précédentes, que la potasse est la cause du mucilage que produit la substance grasse dont nous venons de parler; mais il restoit à déterminer si cette substance s'unissoit aux alcalis, en raison d'un peu de graisse acide, soit acide oléique, soit acide margarique, qui se trouvoit unie à une graisse non acide, ou bien si elle jouissoit elle-même de cette propriété.

25. Pour résoudre cette question, je fis bouillir la substance grasse avec une solution d'hydrate de baryte pendant une heure. Je recueillis toute la matière solide, je la fis sécher, et je la mis à 12^d dans 15 fois son poids environ d'alcool d'une densité de 0,791, et je l'y agitai avec un tube de verre. Je filtrai; il resta sur le papier des flocons blancs, qui ayant été traités par l'acide muriatique, après avoir été lavés avec l'alcool chaud, donnèrent de la baryte, et une graisse acide, fusible à 20^d environ, qui formait avec l'eau de potasse faible une solution parfaitement limpide, laquelle se réduisoit en matière nacrée et en oléate de potasse. Quant à l'alcool qui avoit été séparé des flocons blancs, et qui avoit dissous la plus grande partie de la substance grasse soumise à son action, il fut évaporé. La substance fixe qu'il laissa, contenant encore de la baryte, fut traitée à froid par l'alcool d'une densité de 0,791. La solution, séparée par la filtration de quelques flocons de savon de baryte indissous, évaporée, donna une matière grasse, qui ne laissa pas de trace sensible de baryte après avoir été incinérée.

26. Cette matière étoit fusible à 52^d. Elle cristallisoit par le

refroidissement en petites aiguilles radiées. Elle étoit blanche, légèrement citrine quand elle étoit liquide. Chauffée dans une capsule de platine au bain de sable, elle se fondoit, puis s'évaporoit en grande partie. En élevant la température, elle s'enflammoit, laissoit une trace de charbon, qui brûloit sans laisser une quantité de cendre appréciable à la balance.

27. L'alcool d'une densité de 0,812 la dissolvoit en toutes proportions à la température de 54^d. La solution alcoolique n'avoit aucune action sur le tournesol bleu, sur le tournesol rouge, et sur l'hématine, lors même qu'on y ajoutoit une quantité d'eau, telle que la précipitation de la matière grasse n'avoit pas lieu. La solution alcoolique exposée au froid, déposa des cristaux qui n'étoient point aussi brillans que ceux de la cétine. La cétine est beaucoup moins soluble dans l'alcool, que la substance dont nous nous occupons; car 5 grammes d'alcool d'une densité de 0,791, qui ont dissous à chaud 0,5^{gr}.792 de cétine, laissent cristalliser une grande partie de cette substance, au bout de 24 heures, tandis que la dissolution de l'autre substance ne se trouble pas dans le même temps.

28. On prit deux parties égales de la substance grasse; l'une fut mise avec de l'eau pure, l'autre avec de l'eau légèrement alcalisée. On fit digérer pendant deux heures, on évapora deux fois à siccité, et on reprit chaque fois le résidu par l'eau. On n'obtint point de mucilage. On n'en obtint pas davantage après avoir remplacé l'eau alcalisée de la seconde portion par de l'eau pure. Et en fondant plusieurs fois cette portion avec de l'eau, on l'obtint, privée de potasse. La matière grasse conservée dans l'eau pure blanchit un peu à la

surface ; mais l'ayant exposée un moment au soleil, elle jaunit, et devint demi-transparente. Dans cet état, elle se fondit, sans dégager d'eau.

29. D'où il suit que la matière grasse, fusible à 52^d, que l'on obtient de la cétine traitée par la potasse, n'est point acide au tournesol, quand elle a été purifiée par la baryte et l'alcool d'une petite quantité d'acides margarique et oléique, et qu'elle n'est pas susceptible de fournir un mucilage avec la potasse (1).

CHAPITRE III.

Action de la potasse et du margarate de potasse dissous dans l'eau sur la cétine.

30. Ayant observé l'action de la potasse et de la portion de la cétine saponifiée sur la portion qui ne l'avoit point été, 1^o. dans

(1) Quoique je n'aie pu séparer, au moyen de l'alcool, plusieurs sortes de corps de cette matière grasse fusible à 52^d, cependant mes expériences ne sont pas assez nombreuses pour classer définitivement cette matière parmi les espèces de corps gras.

Je ferai observer que l'huile jaune séparée de la cétine du commerce par l'alcool, voyez n^o. 2, donne, comme la cétine, quand on la traite par la potasse, une substance grasse non acide; mais celle-ci au lieu d'être fusible à 52^d se fond à 20^d environ : en outre, elle ne produit pas de principe doux, elle donne de l'acide margarique et de l'acide oléique. Elle ne s'empâte d'ailleurs que très-difficilement.

L'huile jaune que j'ai obtenue, encore fluide à 18^d, et qui dans cet état retenoit probablement de la cétine, seroit-elle le résultat de l'action de la lumière sur la cétine? ou plutôt seroit-elle formée d'une huile liquide naturellement contenue dans la cétine du commerce, et qui auroit été plus ou moins altérée par les agens que nous venons de nommer? Quelle que soit au reste l'origine de cette huile, je pense qu'on doit regarder sa couleur et son odeur comme étant dues à des principes particuliers.

l'expérience n^o. 1, où en délayant le savon de cétine dans l'eau chaude à 70^d, j'avois obtenu une émulsion sans qu'il se manifestât à la surface du liquide une matière grasse fondue, ce qui m'avoit d'abord fait croire que la saponification de la cétine avoit été complètement opérée; 2^o. dans les expériences où j'avois enlevé à la portion de cétine non saponifiée, la propriété de faire mucilage avec l'eau, en en séparant un peu de graisse saponifiée, nos. 24, 28, je fus conduit à essayer sur la cétine l'action de l'eau de potasse et de l'acide margarique. Voici mon expérience et les phénomènes qu'elle me présenta.

31. On prit 11 grammes d'acide margarique fusible à 54^d, 7 grammes de cétine fusible à 48^d (cette proportion est à peu près celle où se trouvent la cétine saponifiée et la cétine non saponifiée dans la cétine qui a été soumise à l'action de la potasse). On les mit dans un ballon de verre d'une capacité de 13 décilitres. On ajouta 16 grammes d'eau et 18 grammes de potasse à l'alcool. On fit chauffer. Les matières formèrent un magma gélatineux. On versa sur le magma 100 grammes d'eau, et on fit bouillir pendant une demi-heure. On laissa macérer les matières pendant deux jours, puis on les fit digérer pendant deux heures. Le liquide ne devenant pas transparent, on mit dans le ballon 300 grammes d'eau, et on fit bouillir pendant quelques minutes. On plongea ensuite un thermomètre dans la liqueur retirée du feu, et on observa les phénomènes suivans pendant le refroidissement.

A 100^d le liquide était laiteux, sans pourtant présenter de flocons; à 66^d, il commença à s'éclaircir sensiblement, et alors on aperçut dans l'intérieur des flocons demi-transparens. A 60^d,

il étoit si limpide, qu'ayant placé sous le ballon un livre dont les caractères étoient *en petit texte*, on les lisoit sans peine. Le liquide conserva sa transparence jusqu'à 56^d; mais à partir de ce terme, il commença à la perdre peu à peu. A 54^d la lecture étoit moins facile qu'à 56^d; à 52^d elle étoit difficile; à 50^d, elle étoit absolument impossible; on distinguoit à peine le noir des caractères du blanc du papier. Ensuite des flocons blancs se produisirent dans les parties qui se refroidissoient les premières; et à 46^d la liqueur étoit blanche, et si visqueuse, qu'elle sembloit ne former qu'une gelée nacrée. A 45^d elle étoit tout-à-fait opaque. Enfin, à mesure qu'elle se refroidit davantage, elle perdit de sa viscosité; et ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'ayant été abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, il se produisit une masse solide, nageant dans un liquide parfaitement transparent, ainsi que cela arrive au sang.

32. On décomposa le liquide par l'acide tartarique : on obtint, 1^o. un liquide aqueux, qui, ayant été évaporé, céda à l'alcool 0,55^{gr} d'un liquide syrupeux nullement sucré et très-peu coloré; 2^o. une matière grasse, fusible à 48^d, pesant 17,88^{gr}.

33. Ayant traité ces 17,88^{gr} par l'eau de baryte et l'es-
pèce de savon qui en résulta par l'alcool bouillant, j'ai obtenu :

1^o. Un résidu insoluble qui, décomposé par l'acide muriatique, a donné 13,89^{gr} d'une graisse entièrement saponifiée, fusible à 52,5^d, et soluble en totalité dans l'eau de potasse.

2^o. Un savon de baryte qui se déposa de l'alcool pendant

le refroidissement, et qui, décomposé par l'acide muriatique, donna 0,8^r.205 de graisse entièrement saponifiée, qui fut réunie à la précédente, ce qui en élève la quantité à 14,8^r.095.

30. Un lavage alcoolique, qui, après avoir été séparé du savon précédent, fut distillé. Le résidu de la distillation, refroidi, contenoit un précipité abondant. L'ayant fait chauffer doucement, la plus grande partie du précipité fut redissoute. Il ne resta que 0,8^r.185 d'acétate de baryte, sous la forme de petits cristaux semblables à ceux obtenus de l'opération rapportée dans le n^o. 9, *note* (1). Il est plus probable que l'acide acétique provenoit de l'alcool employé, que de la cétine. Quant à la matière qui s'étoit redissoute dans l'alcool légèrement chaud, on la sépara de son dissolvant, au moyen de la chaleur et de l'eau. Elle pesoit 3,8^r.441. Elle étoit fusible à 52^d. L'ayant mise avec cinq fois son poids d'alcool d'une densité de 0,791, à la température de 15^d, et ayant agité fortement les matières pendant trois heures, il n'est resté qu'un très-léger résidu de savon de baryte et de matière grasse. Le liquide alcoolique concentré, a donné avec l'eau une matière grasse, qui avoit les propriétés suivantes.

34. Elle étoit demi-transparente, incolore. Elle se figeoit à 49^d. Refroidie lentement, elle présentoit à sa surface de petites aiguilles réunies en étoiles. La solution alcoolique n'avoit aucune action sur l'hématine et le tournesol. Elle avoit par conséquent beaucoup d'analogie avec la portion de cétine qui résiste à l'action de la potasse. Cependant comme cette matière étoit, relativement à la portion acidifiée, dans la proportion de 52,64 : 47,36, au lieu de celle de 36,21 : 63,79, trouvée par le traitement de la cétine par la potasse

(voyez n^o. 10), je traitai la matière non acide dans le digesteur avec son poids de potasse. Je fis huit opérations. La masse savonneuse flexible que j'obtins me donna une graisse qui fut traitée par l'eau de baryte ; la masse savonneuse qui en provint l'ayant été par l'alcool bouillant, me donna :

| | |
|----------------------------------------------------|------------------------|
| Graisse non acide, fusible à 51. | 2, 620 |
| Graisse acide, fusible à 47 ^d | 0,8 ^{gr} .820 |
| | 3 ^{gr} .440 |

Par conséquent, en réunissant tous les produits acides, on a la proportion de matière non acide 40,1, matière acide 59,9 ; ce qui prouve que dans la dissolution de la cétine par le margarate de potasse alcalin, la cétine n'éprouve pas de la part de la potasse tout le changement qu'elle est susceptible d'éprouver de la part de la potasse pure (1).

35. Il me parut convenable de répéter les expériences précédentes avec un acide margarique obtenu d'une autre substance que de la cétine, parce que dans le cas où les deux acides margariques se comporteroient de la même manière, ce seroit une preuve nouvelle à ajouter à leurs ressemblances ;

(1) Pour pouvoir apprécier l'influence de l'acide margarique, je mis dans un ballon 7 grammes de cétine fusible à 48^d, 16 grammes d'eau tenant 11 grammes de potasse à l'alcool. Je fis chauffer ; les matières ne s'empâtèrent point ; j'y ajoutai de l'eau, comme dans l'expérience précédente, et je les exposai à la chaleur dans les mêmes circonstances que celles où j'avais mis la cétine mêlée à l'acide margarique. Les matières ne s'empâtèrent pas davantage ; le seul phénomène que j'observai après le refroidissement, c'est qu'il y avoit des flocons au-dessous de la cétine qui s'étoit figée. Ayant abandonné les matières à elles-mêmes à une température de 15^d, ces flocons augmentèrent. Au bout d'un mois j'enlevai avec une spatule 5,gr.50 d'une cétine d'un beau blanc, fusible à 49^d ; je filtrai le liquide qui contenait les flocons. (a) *Flocons restés sur le filtre.* Ils étoient sous la forme d'une matière mucilagineuse d'un blanc jaunâtre. Ils furent décomposés

et quand on considère le petit nombre de propriétés qui peuvent nous guider dans la spécification des corps gras, on doit s'empressez de soumettre ceux-ci à une étude comparative, toutes les fois que l'on découvre entre quelques-uns d'eux de nouveaux rapports. D'ailleurs j'étois bien aise de répéter mes observations sur la dissolution d'un corps qui ne peut exister que dans une limite très-étroite de l'échelle thermométrique. En conséquence, on mit dans un ballon 11 grammes d'acide margarique du bœuf fusible à 57^d, 7 grammes de cétine du commerce fusible à 44^d, 16 grammes d'eau tenant en dissolution 18 grammes de potasse à l'alcool. Par une légère chaleur les matières s'empâtèrent parfaitement. On ajouta 100 grammes d'eau. On fit digérer 2 heures. On abandonna ensuite les matières pendant 24 heures, puis on ajouta 400 grammes d'eau, et on fit chauffer, après avoir plongé un thermomètre dans la liqueur. Quand la température fut à 70^d, on retira le liquide du feu, et alors on observa les phénomènes suivans. A 70^d on ne distinguoit point la portion du thermomètre qui étoit plongée dans le liquide.

par l'acide muriatique, on obtint une matière grasse fusible à 37^d,5, laquelle étoit formée 1°. d'un peu d'acides margarique et oléique fusibles à 48^d; 2°. d'une graisse non acide fusible à 44^d, laquelle m'a paru être le résultat de l'union de la cétine avec la matière grasse non acide dont il a été question nos. 26 et 27.

(b) *Liquide filtré.* Il fut concentré et décomposé par l'acide muriatique. On sépara par ce moyen une matière grasse acide fusible à 33^d; consistant en acides margarique et oléique. J'estime que le poids de toute la cétine acidifiée dans cette opération étoit de 0,gr.576, ce qui est bien différent de 3,gr.095, poids de la cétine acidifiée par l'intermède de l'acide margarique; il faut observer encore que dans l'expérience rapportée dans cette note, les matières avoient été bien plus long-temps en contact que dans l'expérience du n°. 31.

Celui-ci étoit laiteux. A partir de 64^d, il s'éclaircit sensiblement. A 60^d, il étoit demi-transparent ; on distinguoit parfaitement le thermomètre. A 59^d, la transparence étoit complète ; on lisoit au travers du liquide. A 55^d, celui-ci n'étoit plus que demi-transparent. A 54^d, la matière nacrée commença à se manifester. A 53^d, on ne distinguoit plus le thermomètre. A 49^d, il y avoit une quantité considérable de matière nacrée en suspension, et le liquide avoit une grande viscosité. Enfin l'opacité alla en augmentant à mesure que la température s'abaissa. Ayant décomposé la masse savonneuse par l'acide muriatique, on obtint 17,9^{gr} d'une matière grasse, fusible à 47^d,5, laquelle ayant été traitée par l'eau de baryte, puis par l'alcool, donna les résultats suivans :

1^o. 13^{gr},190 *d'une graisse acide fusible à 52^d,5*. Elle provenoit du savon indissous dans l'alcool.

2^o. 08^{gr},423 *d'une graisse acide fusible à 43^d,5*. Elle provenoit du savon de baryte qui avoit été dissous par l'alcool bouillant, et qui s'en étoit déposé par le refroidissement.

3^o. 4^{gr},287 *d'une graisse non acide fusible à 44^d*. Cette dernière ayant été traitée par la potasse, et la masse savonneuse qui en résulta l'ayant été par un acide, on obtint une matière grasse qui fut bouillie avec de l'eau de la baryte, puis soumise à l'action de l'alcool ; on obtint 1^o. 1^{gr},192 *d'une graisse non acide fusible à 22^d* ; 2^o. 3^{gr},095 *d'une graisse non acide, fusible à 51^d*. Donc dans cette opération la matière non acide étoit à la matière acide dans la proportion de 45,85 : 55,15.

36. Le phénomène de limpidité que le liquide qui fait l'objet de ce chapitre présente dans un espace de tempé-

rature qui n'est guère que de 6^d, est remarquable, suivant moi, en ce qu'il peut faire espérer que les causes de plusieurs phénomènes que l'on observe dans les fluides des animaux vivans, et que l'on regarde généralement comme indépendantes des forces physiques et chimiques, rentreront un jour dans le domaine de l'affinité.

CHAPITRE IV.

De l'action sur le tournesol, des solutions de surmargarate de potasse dans des alcools de diverses densités.

37. L'existence de l'acide que j'ai appelé cétique étoit fondée sur deux observations principales : 1^o. sur ce que la *masse savonneuse* résultante de l'action de la potasse sur la cétine, délayée dans l'eau chaude à 70^d, ne laissoit point séparer de matière grasse à sa surface, ce qui alors me sembloit prouver que la matière grasse avoit été complètement acidifiée par l'action de l'alcali; 2^o. sur ce que le tournesol n'étoit point rougi par la solution alcoolique de la matière insoluble qui se sépare lorsqu'on traite par l'eau la masse savonneuse de cétine, ce qui me sembloit prouver l'absence du surmargarate de potasse dans cette matière insoluble. Les expériences rapportées dans le chapitre précédent expliquent comment j'avois pu tirer une fausse conclusion de la première observation. Il me restoit à expliquer pourquoi la solution alcoolique d'une matière qui contenoit bien certainement du surmargarate de potasse, ne rougissoit point le tournesol. Lorsque je découvris la véritable nature de cette matière, je crus un moment que la substance grasse non acide qui s'y trouvoit étoit alcaline,

et qu'elle neutralisoit l'excès d'acide du surmargarate de potasse. Mais l'expérience m'ayant démontré la fausseté de cette opinion, je fus conduit à chercher une autre explication. Je la trouvai dans la grande concentration de l'alcool que j'avois certainement employé dans mes premières recherches sur la cétine (voyez le 5^e. Mémoire); en voici la preuve.

40. Si l'on fait chauffer 0,5^{gr}.02 de surmargarate de potasse dans 5^{gr}. d'alcool d'une densité de 0,791, on obtient une solution qui ne précipite rien lorsqu'elle se refroidit à 30^d, et qui ne rougit point 0^{gr}.26 d'extrait aqueux (1) de tournesol que l'on y ajoute goutte à goutte, lors même qu'on porte la liqueur à l'ébullition. Que l'on verse ensuite dans la solution 5^{gr}. d'eau, il ne se produira point de précipité, mais le tournesol passera au rouge. Pour rendre l'expérience plus frappante, il est bon de colorer l'eau en bleu par du tournesol, afin d'éloigner l'idée que l'effet produit tiendrait à de l'acide contenu dans l'eau. Enfin si l'on ajoute 10^{gr}. d'eau à la liqueur rouge, il se précipite du surmargarate de potasse, et le tournesol repasse au bleu.

41. J'ai fait voir dans mon premier Mémoire, que dans le cas où le tournesol est rougi par une solution alcoolique de surmargarate de potasse, le tournesol est mis à nu et du margarate neutre de potasse est formé, et que lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur rouge, l'eau en réduisant le margarate de potasse en surmargarate et en potasse, doit resti-

(1) Cet extrait de tournesol contenoit { Eau..... 2,5^{gr}.775... 989.
Matière fixe..... 30... 11.

tuer au tournesol l'alcali qu'il a perdu. Le nouveau fait que j'expose ici ne contrarie nullement cette explication; car il le réduit à cet énoncé : *l'excès d'acide margarique du surmargarate de potasse dissous dans l'alcool à 0,791 est plus fortement attiré par le margarate neutre de potasse qu'il ne l'est par la potasse du tournesol; ce qui n'a pas lieu pour le surmargarate de potasse dissous dans un alcool dont la densité est de 0,914 environ.*

42. L'erreur que j'ai commise dans mon premier travail étant ainsi expliquée par l'expérience que je viens de rapporter, je trouvai celle-ci assez intéressante pour rechercher quelle pouvoit être l'influence que l'eau exerçoit sur l'alcool qui tenoit du surmargarate de potasse en dissolution. J'observai d'abord que quand on ajoutoit de l'extrait aqueux de tournesol à une solution de surmargarate dans l'alcool à 0,791, il se produisoit un précipité bleu qui n'étoit pas dissous, lors même que l'alcool étoit chaud, car celui-ci filtré bouillant, laissoit des flocons bleus sur le filtre, et passoit incolore. Poursavoir jusqu'à quel point l'insolubilité du tournesol dans l'alcool concentré s'étendoit, je fis dissoudre dans 5^{gr.} d'alcool à 0,791, 0^{gr.}02 d'acide margarique, et j'y ajoutai goutte à goutte 0,8^{gr.}26 d'extrait aqueux de tournesol. Sur-le-champ la liqueur passa au rouge pourpre. Je fis bouillir, et je filtrai. La liqueur passa colorée en rouge, et il resta des flocons d'un rouge foncé sur le papier. L'insolubilité de l'extrait de tournesol dans l'alcool n'étant point un obstacle à ce que l'acide margarique dissous dans ce liquide enlève la potasse au tournesol, je pense qu'une autre force concourt avec l'insolubilité, pour empêcher l'acide margarique, en excès à

la neutralisation de la potasse dans le surmargarate de cette base, dissous dans l'alcool, d'enlever la potasse au tournesol. Cette force est l'affinité de l'alcool absolu pour les corps gras en général. En effet, cette affinité décroissant rapidement à mesure que cet alcool s'unit à des proportions d'eau de plus en plus grandes, et l'affinité de ce même alcool pour la potasse allant plutôt en augmentant qu'en diminuant par la présence de l'eau ; on conçoit que l'alcool absolu, en dissolvant le surmargarate de potasse, doit moins relâcher l'action du margarate de potasse sur l'acide margarique, que l'alcool aqueux qui exerce moins d'affinité sur l'acide margarique en excès à la neutralisation ; qu'en conséquence, cette action de l'eau sur l'alcool, réunie à la faculté qu'elle a de dissoudre l'extrait de tournesol, détermine l'acide margarique en excès à quitter le margarate neutre pour se porter sur l'alcali du tournesol. Le fait que nous venons d'exposer, ajouté à ceux que j'ai fait connoître précédemment sur le tournesol, appuie ce que nous avons dit de ce réactif employé pour reconnoître l'acidité ; ses indications ne sont que relatives, et ne donnent des conséquences exactes qu'autant que l'on tient compte des circonstances dans lesquelles ont réagi les corps que l'on a soumis à son action.

II^e. PARTIE.*De l'huile du Delphinus globiceps.*

CHAPITRE PREMIER.

Des propriétés de l'huile.

43. Elle avoit été extraite au bain-marie du tissu qui la contenoit.

44. Elle étoit légèrement colorée en jaune citrin. Son odeur étoit tout à la fois celle du poisson et du cuir apprêté au gras. Sa densité à 20^d étoit de 0,9178.

45. Elle étoit très-soluble dans l'alcool. 100 de ce liquide d'une densité de 0,812 ont dissous 110 d'huile à la température de 70^d. La solution n'a commencé à se troubler qu'à 52^d. 100 d'alcool d'une densité de 0,795 ont dissous 123 d'huile à la température de 20^d. Cette grande solubilité distingue l'huile du dauphin des graisses que nous avons examinées dans notre dernier Mémoire.

46. L'huile ainsi que ses solutions alcooliques n'avoient aucune action sur le papier et la teinture de tournesol.

47. 5 grammes d'huile traités par la potasse ont été convertis par une digestion de 20 heures en une masse savonneuse, dont la dissolution dans l'eau n'étoit pas parfaitement limpide. Je décomposai le savon par l'acide tartarique; j'obtins un *liquide aqueux* et une *matière grasse*.

48. *Liquide aqueux*. Il avoit une odeur acide très-forte, qui me rappela celle de l'acide butyrique. Cette odeur se développa surtout lorsque je le fis évaporer. Le résidu fut

traité par l'alcool. L'alcool fut filtré, puis évaporé; il laissa 0,gr.63 d'un liquide syrupeux, roux, ayant une saveur douce, et en même temps très-désagréable.

49. *Matière grasse.* Elle n'étoit presque pas colorée. Elle étoit fluide à 20^d. Abandonnée pendant trois jours à 17^d, elle déposa une assez grande quantité de cristaux. Son odeur étoit beaucoup plus forte que celle de l'huile naturelle. Elle avoit un goût de poisson et de rance excessivement désagréable. L'alcool la dissolvoit en toutes proportions, et cette solution rougissoit fortement la teinture de tournesol. Elle pesoit 3,gr.34.

50. Il suit des expériences précédentes que 100 d'huile auroient donné

Matière grasse. 66,8

Matières solubles dans l'eau. . . . 33,2

Cette petite proportion de matière grasse, l'odeur forte qui s'étoit développée par la saponification, et qui s'étoit surtout manifestée lors de l'évaporation du liquide aqueux, me firent penser que l'huile du dauphin pouvoit être analogue à une huile que j'ai découverte dans le beurre, et dont je parlerai dans mon prochain Mémoire. D'un autre côté, le défaut de limpidité de la dissolution du savon (n^o. 47) me fit soupçonner que ce savon pouvoit contenir une matière grasse non acide, analogue à celle du savon de cétine, et qu'en conséquence il étoit possible que la cétine existât dans l'huile de dauphin. C'est ce qui me conduisit à abandonner une certaine quantité de cette dernière à une température variant de 5^d à 10^d. Il se forma des cristaux que je séparai par le filtre. L'huile filtrée, exposée à 3^d—0, donna de nouveaux cristaux que l'on sépara de l'huile qui ne s'étoit point congelée.

CHAPITRE II.

Examen de la substance cristallisée de l'huile de dauphin.

51. La substance cristallisée, séparée de l'huile, fut égouttée entre des papiers Joseph, et dissoute dans l'alcool bouillant, d'où elle se précipita par le refroidissement sous la forme de beaux cristaux lamelleux. Ces cristaux, séparés du liquide où ils s'étoient formés, furent soumis à la presse, puis redissous dans l'alcool bouillant : les nouveaux cristaux que l'on obtint furent égouttés et soumis à la presse. Ce fut après ce traitement que la substance cristallisée fut examinée comparativement avec de la cétine qui se fondoit au même degré qu'elle.

52. Les deux substances cristallisoient de la même manière, soit qu'on les laissât refroidir lentement à la surface de l'eau, après les avoir fondues, soit qu'elles se déposassent de l'alcool.

53. un thermomètre plongé dans la substance du dauphin fondue, marqua $45^{\text{d}},5$ lorsqu'elle commença à se troubler. A 44^{d} la congélation étoit très-abondante ; mais elle ne fut complète qu'à $45^{\text{d}},5$.

54. 100 d'alcool d'une densité de 0,834, bouillant, ont dissous 2,9 de substance du dauphin, et 3 de cétine. Ces deux solutions n'avoient aucune action sur les réactifs colorés.

55. On fit bouillir pendant 30 heures dans des cornues de verre environ $0^{\text{gr}},9$ de chacune des deux substances avec le double de potasse à l'alcool. La cétine s'empâta plutôt que la substance du dauphin ; il resta même une portion de cette dernière qui ne paroissoit point saponifiée. Mais ayant mis cette portion dans une capsule de platine avec de l'eau de

potasse, ayant fait digérer pendant 15 heures, elle finit par s'empâter. Cependant la liqueur ne devint pas transparente. On sépara de leur alcali, et la cétine saponifiée, et la substance cristallisée du dauphin qui l'avoit été dans les deux opérations qu'on lui avoit fait subir. On les fit chauffer dans l'eau de potasse. Les deux liqueurs ne devinrent pas parfaitement transparentes, elles furent abandonnées à elles-mêmes. Au bout d'un an elles furent examinées. Elles avoient déposé beaucoup de matière nacrée. Elles furent mises sur le feu. La matière nacrée de la substance cristallisée du dauphin disparut, mais plus tard que celle de la cétine. Les liqueurs concentrées furent mêlées à l'acide tartarique. On obtint de la substance du dauphin 0,gr.82 d'une matière grasse, fusible à 40^d. On obtint de la cétine 0gr.,76 d'une matière grasse, fusible à 38^d.

56. Les deux matières grasses furent traitées par l'eau de baryte, et les masses savonneuses qui en résultèrent, le furent par l'alcool froid. On obtint (a) de la substance du dauphin, 1^o. une matière non acide, fusible à 47^d, du poids de 0,gr.151; 2^o. une matière acide, fusible à 45^d, dont la solution dans l'eau de potasse donna beaucoup de matière nacrée. Elle pesoit 0,gr.552. (b) De la cétine, 1^o. une matière non acide, fusible à 52^d, du poids de 0,gr.227; 2^o. une matière acide, fusible à 37^d, dont la solution dans la potasse donna beaucoup de matière nacrée. Elle pesoit 0,gr.385.

57. Si ces expériences ne prouvent pas d'une manière décisive l'identité parfaite de la substance cristallisable de l'huile du dauphin avec la cétine, elles prouvent du moins que ces substances sont congénères, puisque la potasse ne les acidifie qu'en partie.

CHAPITRE III.

Examen de l'huile du dauphin dont on avait séparé la substance cristallisée.

58. Sa couleur étoit un peu plus foncée que celle de l'huile dont la substance cristallisée n'avoit point été séparée. Son odeur étoit plus forte. Elle étoit parfaitement fluide à 20^d. A cette température sa densité étoit de 0,924, au lieu de 0,917, densité de l'huile contenant la substance cristallisée.

59. 100 d'alcool d'une densité de 0,820 ont dissous avant de bouillir 149,4 d'huile. La solution n'a commencé à se troubler qu'à 53^d. Elle étoit légèrement acide au tournesol, et la liqueur rouge redevenoit bleue par l'addition d'eau, comme si elle eût contenu une graisse acide. Pour savoir s'il en étoit ainsi, ou si l'acidité étoit due au développement de l'acide que j'avois reconnu dans le *liquide aqueux* provenant du savon d'huile de dauphin décomposé par l'acide tartarique, n^o. 48, je traitai l'huile par la magnésie, par la raison que cette base neutralise bien les acides, et qu'elle n'a point la propriété d'acidifier les corps gras, dans les circonstances au moins où la potasse, la soude, les acidifient. (Voyez quatrième Mémoire, n^o. 14.)

60. Je pris environ 6^{gr}. d'huile légèrement acide, 2^{gr}. de magnésie caustique et environ 100^{gr}. d'eau. Les matières mêlées à une douce chaleur formèrent une émulsion. On ajouta de l'eau, et on augmenta la chaleur en agitant continuellement le mélange. On filtra l'eau encore chaude; elle n'avoit aucune acidité. L'ayant fait évaporer à siccité avec les lavages de

l'huile, on obtint un résidu roux, pesant 0,5^{gr}.02, ayant l'odeur de l'acide n^o.48. Ce résidu étoit formé de ce *même acide* uni à la magnésie, et de *principe colorant orangé*. Quant à l'huile et à la magnésie, on les mit sur un filtre mouillé, afin de les priver de l'eau qu'elles retenoient. Quand elles furent égouttées, on les exposa à une douce chaleur, puis on les traita par l'alcool d'une densité de 0,791. La solution fut concentrée, puis mêlée à l'eau. L'huile qu'on obtint étoit d'un jaune citrin. Elle se congeloit à 15^d en une espèce de beurre; elle avoit perdu une portion de son odeur; elle n'avoit aucune action sur le papier de tournesol; sa solution alcoolique n'en avoit point sur la teinture de ce dernier. D'un autre côté, 0,5^{gr}.300 de cette huile ayant été incinérés, ont laissé une trace de cendre absolument inappréciable à une balance qui trébuchoit lorsqu'on ajoutoit 0,5^{gr}.001 au poids de la capsule où l'on avoit fait l'incinération. Il suit de cette expérience que l'acidité de l'huile de dauphin étoit due à l'acide dont nous avons parlé, n^o. 48, et non à une acidification de l'huile proprement dite.

61. 5^{gr}. d'huile non acide ont été saponifiés par 3^{gr}. de potasse dissous dans l'eau. Les matières ont été tenues pendant 15 heures sur le feu. Au bout de ce temps, la masse savonneuse résultant de l'opération, a été dissoute dans l'eau; mais la dissolution n'étoit pas parfaitement limpide. On a décomposé le savon par l'acide tartarique; on a séparé le *liquide aqueux* de la *matière grasse*; on a lavé celle-ci à l'eau chaude, jusqu'à ce que le lavage fût incolore et sans action sur la teinture de tournesol. Les lavages ont été réunis au liquide aqueux.

62. *Liquide aqueux*. Il a été distillé dans une cornue de verre munie d'une allonge et d'un récipient à long col. Lorsque

le liquide a été concentré en syrop, on y a ajouté de l'eau, et l'on a continué la distillation, afin de chasser toutes les parties volatiles qui pouvoient encore rester dans ce résidu; puis on a transvasé le liquide concentré dans une capsule; on l'a fait évaporer à siccité, et on a traité ce qui est resté par l'alcool d'une densité de 0,791. L'alcool évaporé a laissé 0,562 d'un syrop douceâtre, contenant *du principe doux*, un peu de *principe ayant l'odeur du cuir*, et un *principe colorant orangé*, qui existoit pour la plus grande partie, si ce n'est en totalité dans l'huile, avant que celle-ci eût été saponifiée; car au moment où l'eau de potasse fut en contact avec l'huile, la couleur de cette substance devint d'un brun orangé, avant même que la saponification eût commencé: d'où je conclus que le principe colorant qui se trouve dans le liquide aqueux, n'est point produit par l'action de l'alcali, mais qu'il est simplement mis à nu; et qu'ensuite il s'unit avec la potasse qui en rend la présence plus sensible en formant avec lui une combinaison de couleur foncée. Ce principe colorant resta pour la plus grande partie dans le liquide aqueux, car la graisse saponifiée n'avoit presque pas de couleur. Quant au produit de la distillation du liquide aqueux, il fut neutralisé par l'hydrate de baryte cristallisé, puis évaporé à siccité, il laissa 1,73 d'un résidu sec, formé d'acide 0,937, et de baryte 0,793. Nous reviendrons plus tard sur la nature de cet acide que je nommerai dans la suite *delphinique*.

63. *Matière grasse*. A 20^d une faible portion de cette matière étoit congelée. A 10^d la plus grande partie étoit en petites lames, tandis que l'autre partie étoit parfaitement fluide. Elle étoit colorée en jaune léger; l'eau chaude avec la-

quelle on l'avoit agitée, lui avoit enlevé son odeur de poisson et de cuir; il ne lui restoit que l'odeur rance des graisses saponifiées. Sa densité étoit de 0,892 à 20^d; elle étoit très-acide. 100 de cette matière grasse bouillie avec des eaux qui contenoient 13,53 de potasse pure, et 9,5 de soude pure ont produit des solutions qui n'étoient pas parfaitement limpides.

64. Cette matière grasse pesoit 3,gr.3. On les fit digérer avec de l'eau de baryte en excès. On fit évaporer à siccité, et on traita le résidu par de l'alcool froid d'une densité de 0,791. On obtint par ce moyen 0,gr.715 d'une graisse blanche, fusible à 28^d, ne rougissant pas la teinture de tournesol (1), soluble dans l'alcool froid, et 2,gr.585 d'une graisse acide, qui étoit restée en combinaison avec la baryte, et qui n'avoit point été dissoute par l'alcool. Cette graisse acide commença à se congeler à 22^d, mais en partie seulement. A 15^d elle paroissoit solide en totalité.

64 bis. Pour connoître plus en détail la nature des produits dont je viens de parler, je saponifiai 40 grammes d'huile de dauphin. Je décomposai le savon par l'acide tartarique.

LIQUIDE AQUEUX. Il fut distillé. Le produit de la distillation contenant l'acide delphinique fut neutralisé par l'eau de baryte, puis évaporé à siccité. (Voyez le chapitre 3 pour l'analyse du delphinat de baryte et les propriétés de son acide.)

(1) Cette matière ayant été exposée dans un verre à pied, sur un poêle, se fondit en partie. La portion fluide ayant été décantée se figeoit à 28^d; la portion concrète ayant été mise avec de l'eau dans une cloche de verre, fut chauffée à 60^d; elle s'attacha aux parois du verre et ne se fondit qu'imparfaitement. Elle parut se figer entre 32^d et 36^d.

MATIÈRE GRASSE SÉPARÉE DE LA POTASSE. Elle forma avec l'eau de potasse une solution presque transparente, qui laissa précipiter une matière nacrée très-brillante. Mais lorsqu'on vint à recueillir celle-ci sur un filtre, on n'obtint qu'une matière glaireuse, qui se dessécha à la manière d'un vernis gras. Je m'en vais examiner successivement, 1^o. *la matière précipitée*; 2^o. *la liqueur qui en avoit été séparée par le filtre*.

1^o. *Matière précipitée*. Elle fut traitée par l'acide hydrochlorique. Le corps gras qu'elle donna, le fut par l'eau de baryte, puis par l'alcool. Par ce moyen on obtint *une graisse acide A, et une graisse non acide B*.

Graisse acide A. Elle étoit fusible à 40^d environ. Elle fut dissoute complètement par l'eau de potasse foible. La solution contenoit des acides margarique et oléique. Elle déposa une matière nacrée dont l'acide margarique étoit fusible à 50^d; mais qui, ayant été traitée par l'eau de potasse, donna un acide fusible à 54^d. Le surmargarate qu'il forma avec la potasse contenoit pour 100 d'acide, 8,89 de base. 100 du même acide neutralisèrent 27 de baryte et 21 de strontiane.

Graisse non acide B. Elle étoit fusible à 32^d. Elle fut bouillie et digérée pendant 20 heures dans l'eau de potasse. On eut une *matière jaune flexible* sillonnée, et une *eau mère* qui ne contenoit ni matière grasse ni principe doux. *La matière jaune flexible*, lavée à l'eau froide, fut fondue. Par ce moyen, on en sépara un peu d'eau. La matière fondue contenoit 100 de matière grasse, et 4,8 de potasse. L'ayant traitée par l'eau bouillante dans un ballon, une très-petite portion fut portée dans le col, où elle s'attacha sous la forme d'une gelée sans consistance, la plus grande partie se fondit

à la surface de l'eau. La matière ainsi lavée ne contenoit presque plus d'alcali ; car en ayant traité 110 par l'acide muriatique, on obtint 110 de graisse, et 1,5 de potasse. La graisse étoit fusible à 30^d. L'ayant traitée par la baryte, puis par l'alcool, on obtint un peu de graisse acide et une graisse non acide blanche, fusible à 35^d.

2^o. *Liqueur séparée par le filtre de la matière précipitée.* Cette liqueur qui étoit un peu trouble, mise sur le feu, s'éclaircit complètement : elle fut décomposée par l'acide tartarique. La matière grasse fut traitée par l'eau de baryte et par l'alcool. Par ce moyen on obtint *une graisse acide A* et *une graisse non acide B*.

Graisse acide A. Elle étoit fusible à 21^d, soluble en totalité dans l'eau de potasse. Elle se réduisit en *surmargarate de potasse* et en *oléate de potasse*. L'acide oléique qu'on en obtint étoit fluide à 15^d ; il n'avoit qu'une très-légère odeur. 100 neutralisèrent 27,8 de baryte et 20,5 de strontiane.

Graisse non acide B. Elle étoit fusible à 16^d. Elle fut bouillie et digérée pendant 20 heures avec de l'eau de potasse, on obtint une *masse savonneuse* qui n'étoit pas bien séparée de *l'eau mère*. Celle-ci étoit dépourvue de matière grasse, mais elle m'a paru contenir un peu de principe doux. La *masse savonneuse* chauffée avec de l'eau, ne forma pas de solution transparente ; mais elle produisit un liquide dans lequel on apercevoit de la matière nacrée, et qui étoit recouvert d'une pellicule. Ce liquide traité par un acide, donna une matière grasse qui se réduisit par l'analyse à $\frac{2}{5}$ d'une graisse acide, fusible à 15^d, entièrement soluble dans la potasse à $\frac{1}{7}$ d'une graisse non acide, fusible à 27^d.

64 *ter*. On voit par ces expériences que l'huile de dauphin se réduit par l'action de la potasse 1°. en *acide delphinique*; 2°. en *principe doux*; 3°. en *acide margarique*; 4°. en *acide oléique*; 5°. en *une matière non acide, fusible à 35^d*; 6°. en *une matière non acide, fusible à 27^d*.

CHAPITRE IV.

De l'acide delphinique.

65. J'ai dit, n°. 62, comment j'avois obtenu une combinaison de cet acide avec la baryte, et j'ai rapporté la détermination de la proportion des élémens de ce sel; je vais exposer l'expérience d'où cette détermination a été conclue. Je fis sécher du delphinat de baryte jusqu'à ce qu'il ne perdît plus rien, puis je le fis chauffer dans une capsule de platine. Il s'exhala une odeur aromatique que je ne puis rapporter qu'à celle qui s'exhale du butiraté de baryte distillé, sans cependant dire que ces deux odeurs sont identiques. La cendre qu'on obtint fut neutralisée par l'acide sulfurique. 0,5^{gr}.216 de delphinat de baryte ont donné 0,5^{gr}.150 de sulfate qui représentent 0,5^{gr}.099 de baryte; donc

| | | |
|-----------------|--------------|-------|
| Acide. | 117. | 100 |
| Baryte. | 99. | 84,61 |
| | 216 | |

84,61 de baryte contenant 8,88 d'oxigène, il s'ensuit que 100 d'acide delphinique neutralisent cette quantité d'oxigène dans les bases salifiables.

66. Après plusieurs essais pour isoler l'acide delphinique de la baryte, j'ai adopté le procédé suivant. J'ai fait concen-

trer une solution aqueuse de delphinat de baryte, je l'ai mise dans un tube de verre allongé, fermé à une extrémité; j'y ai versé de l'acide phosphorique concentré en une proportion suffisante pour dissoudre tout le phosphate de baryte: puis j'ai laissé reposer le mélange. Au bout de quelques heures, j'ai obtenu 1°. un liquide aqueux, contenant du phosphate acide de baryte, et un peu d'acide delphinique; 2°. un liquide oléagineux plus léger que le premier: je l'en ai séparé au moyen d'une petite pipette; c'étoit l'acide delphinique.

67. Cet acide ressembloit à une huile volatile. Il avoit une légère couleur citrine (1), une odeur aromatique très-forte, ayant de l'analogie avec celle du fromage et du beurre fort, ou plutôt avec celle de l'acide butyrique: mais quand cette odeur étoit affoiblie, elle ressembloit à celle de l'huile de dauphin vieille. Il avoit une saveur acide très-piquante, puis un goût éthéré de pomme de rainette: il laissoit sur la partie de la langue où on l'avoit appliqué une tache blanche. Je n'ai rien pu trouver dans sa saveur qui me rappelât le goût du fromage, comme on le remarque dans l'acide butyrique. Sa vapeur avoit un goût sucré d'éther. L'acide delphinique mouilloit le verre, le papier et les étoffes, à la manière des huiles volatiles; mais il laissoit sur ces corps une odeur extrêmement tenace et désagréable, absolument semblable à celle de l'huile du dauphin. Il avoit une densité de 0,941 à la température de 14°. Je n'en ai point eu assez pour déterminer son point d'ébullition.

68. Cet acide étoit très-soluble dans l'alcool, et peu dans

(1) J'en ai obtenu d'incolore.

l'eau. Ces solutions rougissoient fortement la teinture de tournesol.

69. L'acide delphinique oléagineux étoit un hydrate ou un hydracide; car 0,300 de cet acide ayant été mis dans un petit tube de verre avec 3^{gr}. d'oxide de plomb jaune, et ce tube ayant été introduit dans une cloche étroite très-allongée, puis chauffé graduellement, il se dégagèa 0,040 d'une eau qui n'avoit aucune action sur le papier de tournesol; et en même temps il se manifesta une légère odeur éthérée. En considérant l'acide delphinique oléagineux comme un hydrate, on a pour sa composition :

Acide. 260. 100

Eau. 40. 15,4

qui contiennent 13,6 d'oxigène, ce qui est sensiblement $1\frac{1}{2}$ la quantité d'oxigène que l'acide sature dans les bases, puisque 100 d'acide neutralisent 8,88 d'oxigène; et que $8,88 \times 1,5 = 13,32$.

70. Je traitai la combinaison de plomb par l'eau. Je filtrai, et je fis évaporer : la liqueur se troubla, et il se dégagèa de l'acide delphinique qui étoit très-sensible à l'odorat. J'ajoutai à plusieurs reprises de l'acide, afin de décomposer le carbonate qui avoit pu se former. Je pris la matière évaporée à siccité et bien desséchée, j'en pesai 0,190, je les mis dans une petite capsule de platine avec de l'acide nitrique étendu; il ne se produisit pas d'effervescence sensible, mais l'odeur de l'acide se manifesta. Je fis évaporer doucement, puis je calcinaï le résidu : j'obtins 0,135 d'oxide jaune de plomb parfaitement pur, entièrement soluble dans l'acide nitrique foible. D'où il suit que le sel de plomb étoit formé de

| | | |
|----------------|--------------|-------|
| Acide. | 55. | 100 |
| Oxide. | 135. | 241,8 |

qui contiennent 17,3 d'oxigène, ce qui est sensiblement le double de la quantité trouvée dans la baryte, c'est-à-dire $8,88 \times 2 = 17,76$. D'où il suit que le sel de plomb évaporé à siccité est un sous-delphinat.

71. On neutralisa de l'acide delphinique par l'eau de strontiane; on fit évaporer à siccité. Le sel desséché, réduit en poudre fine, retiré du feu, présentoit un mouvement dont le résultat étoit la réunion de ses particules en petits grains. 0,5^{gr}.200 de sel furent décomposés par l'acide nitrique. Le nitrate de strontiane qui en provint, donna 0^{gr}.132 de sulfate qui représentent 0,5^{gr}.07656 de base; donc

| | | |
|---------------------|----------------|-----|
| Acide. | 12344. | 100 |
| Strontiane. | 7656. | 62 |

qui contiennent 8,99 d'oxigène.

72. On neutralisa de l'acide delphinique par du sous-carbonate de chaux. On fit évaporer à siccité. On pesa 0^{gr}.200 de sel; on les traita par l'acide nitrique. On fit évaporer à siccité, et on décomposa le résidu par l'acide sulfurique. On obtint 0,5^{gr}.1170 de sulfate de chaux qui représentent 0,5^{gr}.0486 de base; donc

| | | |
|----------------|---------------|-----|
| Acide. | 1514. | 100 |
| Chaux. | 486. | 32 |

qui contiennent 9,0112 d'oxigène.

73. Les solutions de delphinat de strontiane et de chaux mises sous des récipients contenant de la chaux vive, cristalli-

sèrent en longs prismes. Les cristaux de delphiniate de strontiane devinrent blancs opaques, parce qu'ils s'effleurirent.

74. Telles sont les expériences que j'ai faites sur l'acide delphinique. Celles qui ont pour objet sa capacité de saturation sont si concordantes, et j'ai eu si peu d'acide delphinique, que je n'ai pas jugé convenable de les répéter pour le moment, préférant de le faire comparativement avec l'acide butyrique, lorsque je m'occuperai de ce dernier.

CHAPITRE V.

Quelques considérations sur l'existence de l'acide delphinique ou de ses élémens dans l'huile de dauphin.

75. Comment faut-il considérer l'huile de dauphin relativement à l'acide delphinique? C'est une question que je ne puis résoudre maintenant d'une manière complète, parce qu'elle paroît exiger l'analyse élémentaire de l'huile et de son acide; cependant j'établirai quelques vues à ce sujet.

76. Lorsqu'on traite l'huile de dauphin par une base, qui, comme la magnésie, a une grande disposition à neutraliser les acides, sans avoir cependant la propriété de déterminer la transformation d'un corps gras en acides margarique et oléique, on ne peut séparer de cette huile de quantité notable d'acide delphinique. Pour avoir ce dernier, il faut traiter l'huile par une base assez énergique, pour en transformer une portion en principe doux et en acides margarique et oléique. Sans prononcer ici si cet acide est produit ou simplement mis à nu, on ne peut se refuser à admettre que l'huile de dauphin renferme une quantité de matière qui éprouve le même

changement que les corps gras que nous avons fait connoître dans nos précédentes recherches, et en outre une quantité de matière qui donne naissance à l'acide delphinique. D'après ce résultat, il est visible qu'il n'y a pas de substances connues qui se rapprochent plus de celle qui nous occupe que les éthers hydrochlorique, acétique, etc., qui sont neutres aux réactifs colorés, et qui cependant présentent à l'analyse beaucoup de carbone et d'hydrogène, en outre des élémens des acides hydrochlorique, acétique, etc. La volatilité des éthers comparée à la fixité de l'huile de dauphin, qui pourtant n'est pas absolue, ne peut pas plus être une objection au rapprochement que nous faisons, que la volatilité de l'ammoniaque ne l'est contre le rapprochement de cette substance avec les alcalis fixes (en observant toutefois que le premier rapprochement est fondé sur une analogie de composition, le second sur une analogie de propriété). Les naturalistes qui pensent que leur science peut tirer quelque secours de l'analyse chimique, porteront sans doute leurs méditations sur un genre de composition aussi nouveau que celui que présente l'huile de dauphin, et dont jusqu'ici je n'ai trouvé d'analogue que dans l'huile du beurre.

III^e. PARTIE.

De l'huile de poisson du commerce.

77. Elle étoit colorée en jaune orangé brun. Son odeur étoit celle du poisson et du cuir apprêté à l'huile. Sa densité étoit de 0,927 à 20^d. Elle resta fluide à zéro pendant plusieurs heures; mais après quelques jours d'exposition à cette température,

elle laissa déposer une *matière grasse concrète*, qui n'étoit qu'en très-petite quantité, et qui fut séparée par la filtration.

CHAPITRE PREMIER.

Examen de l'huile séparée de la matière grasse concrète.

78. Elle n'étoit point acide au papier de tournesol.

79. 100 d'alcool d'une densité de 0,795 à 75^d ont dissous 122 d'huile. La solution n'a commencé à se troubler qu'à 63^d. Elle n'étoit point acide.

80. Elle a été traitée par la potasse sans le contact de l'air, sur le mercure. Il y a eu production de principe doux et de graisse acide. Il ne s'est pas formé d'acide carbonique.

81. 200 grammes ont été saponifiés par 120 grammes de potasse dissous dans 400 d'eau, afin d'obtenir des produits assez abondans pour qu'on pût reconnoître la nature de chacun d'eux en particulier. La saponification s'est opérée avec facilité, et le savon qui étoit coloré en brun a été complètement dissous par l'eau froide. On a décomposé le savon par l'acide tartarique, et l'on a obtenu 1^o. *un liquide aqueux*; 2^o. *une huile saponifiée*.

ARTICLE PREMIER.

Examen du liquide aqueux.

82. Il étoit fortement coloré en jaune brun. Il avoit une odeur de cuir. Il fut distillé.

83. *Résidu de la distillation*. Lorsqu'il eut été évaporé à siccité, on le traita par l'alcool. Celui-ci a dissous un principe doux coloré en jaune, qui avoit une saveur très-agréable.

84. *Produit de la distillation.* Il étoit acide. Il tenoit évidemment en dissolution le principe aromatique ayant l'odeur du cuir. Il fut neutralisé par l'eau de baryte, et distillé. Le produit de la distillation n'avoit pas d'odeur sensible. Le résidu pesoit 0,5^{gr}.3. C'étoit de véritable delphinat dont on obtint l'acide au moyen de l'acide phosphorique. Ce résidu, par sa quantité, étoit donc bien différent de celui qu'on avoit obtenu de l'huile de dauphin.

ARTICLE 2.

Examen de l'huile de poisson saponifiée.

85. Elle avoit plus de tendance à cristalliser que l'huile naturelle. Elle étoit soluble en toutes proportions dans l'alcool à 0,821. La solution contenoit des acides margarique et oléique.

86. 100 de cette huile ont été parfaitement dissous à chaud par des eaux qui contenoient 13,45 de potasse, et 9,17 de soude.

87. 20^{gr}. d'huile saponifiée furent bouillis avec l'eau de baryte. Le savon qui en provint fut traité par l'alcool. On n'obtint presque pas de matière grasse non acide (1).

(1) Voici le détail de l'expérience, ainsi qu'une nouvelle observation sur l'acide oléique uni à l'oléate de baryte.

20 grammes d'huile saponifiés furent unis à de la baryte. La combinaison séchée fut traitée par l'alcool bouillant. Celui-ci fut filtré et déposa un savon blanc formé d'acide oléique 100, de baryte 28,6. L'acide étoit incolore, fusible à 21^d, parce qu'il retenait probablement un peu d'acide margarique; il étoit entièrement soluble dans l'eau de potasse foible.

L'alcool d'où ce savon s'étoit déposé fut évaporé; il laissa 0,5^{gr}.800 d'une ma-

88. L'huile saponifiée fut traitée à chaud par une solution de potasse un peu plus que suffisante pour la dissoudre. Le savon fut étendu d'eau et abandonné à lui-même. On le réduisit en *matière nacrée* et en *oléate* que nous allons successivement examiner.

89. *Matière nacrée*. Des traitemens successifs par l'eau de potasse très-foible et par l'alcool prouvèrent qu'elle contenoit une quantité notable d'acide oléique. Après qu'on l'en eût séparée, elle présenta les résultats suivans :

90. Elle étoit très-brillante et parfaitement blanche. Elle n'avoit qu'une odeur extrêmement légère. Elle n'étoit pas dissoute par l'eau chaude. Elle étoit soluble en totalité dans l'eau alcalisée. Cette solution se réduisoit par le refroidissement en potasse et en surmargarate de potasse. Elle étoit soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant. En un

tière encore fluide à 20^d, orangée, ne rougissant pas le papier de tournesol, ayant une odeur de cuir, puis une odeur d'huître. Elle fut traitée à une douce chaleur par l'alcool d'une densité de 0,796; elle le teignit en jaune, mais la plus grande partie ne fut pas dissoute.

(a) *Matière indissoute*. Elle étoit satinée, jaune-orangé, filante. L'ayant fait chauffer, elle devint sèche et friable; elle étoit composée de matière grasse 100, de baryte 18. La matière grasse séparée de la baryte étoit encore fluide à 15^d, acide, odorante, très-soluble dans l'eau de potasse. L'ayant unie à la strontiane, 100 neutralisèrent 21 de cette base. Cette matière, sauf son odeur et sa couleur, avoit donc toutes les propriétés de l'acide oléique.

(b) *Solution alcoolique*. Elle étoit d'un jaune citrin. L'ayant fait évaporer, on obtint un résidu qui étoit presque fluide à 15^d, qui étoit soluble dans l'alcool froid d'où l'eau le séparoit sous la forme de gouttes huileuses, qui ne rougissoient pas le papier de tournesol sec sur lequel on les étendoit; mais le papier devenoit-il humide, sur-le-champ il passoit au rouge. Cette matière pesoit 0,gr.2500. Elle étoit formée de matière grasse 0,gr.2253, et de baryte environ 0,gr.0247. La matière grasse étoit formée d'acide oléique 0,0979, et de matière non acide 0,1274; par

mot, elle avoit toutes les propriétés que nous avons reconnues au surmargarate de potasse. A l'analyse elle donna :

| | |
|---------------------------|------|
| Acide margarique. | 100 |
| Potasse. | 8,77 |

91. L'acide margarique étoit presque inodore. Il cristallisoit en petites aiguilles fines radiées. L'ayant fondu à 70^d, il se congela à 55^d. Mais comme la boule du thermomètre n'en étoit pas entièrement recouverte, et que l'acide s'étoit abondamment troublé à 56^d, je pense qu'on peut lui assigner cette dernière température pour point de fusion.

92. *Oléate de potasse.* Il fut décomposé après qu'il eut cessé de donner de la matière nacrée. L'acide oléique fut abandonné au froid. On en sépara une matière cristallisée.

conséquent 100 d'huile saponifiée auroient donné 0,6 de matière non acide.

L'observation précédente qu'un papier de tournesol sec sur lequel on avoit étendu un oléate de baryte qui étoit avec excès d'acide n'avoit pas changé de couleur, mais qu'il étoit devenu rouge par la présence de l'humidité, me conduisit à faire les expériences suivantes.

L'acide oléique légèrement chaud dissout beaucoup d'oléate de baryte. Une petite quantité d'alcool chaud peut dissoudre toute la matière, ou la partager en un sur-oléate qui se dissout et en un sur-oléate qui ne se dissout pas, et qui contient moins d'acide que le premier. En traitant à froid par l'alcool on sépare une matière visqueuse satinée, et l'on dissout beaucoup d'acide et peu d'oléate.

Les sur-oléates de baryte dissous dans l'alcool rougissent le tournesol; lorsqu'ils sont secs, ils ne changent pas le papier de tournesol sur lequel on les étend, mais s'ils sont humides le papier devient rouge.

Un papier de tournesol bien sec, trempé dans l'acide oléique, ne devient pas rouge; mais si après qu'on l'en a imprégné on l'expose à la vapeur d'eau, sur-le-champ il rougit.

Il est sans doute remarquable que l'acide oléique se conduise en cela, comme le perchlorure d'étain.

Ces expériences prouvent que *la teinture de tournesol et le papier de tournesol sec sont deux réactifs différens.*

Après cette séparation, on lui trouva les propriétés suivantes. Il avoit une couleur beaucoup plus foncée que les acides oléiques de graisses de porc, de mouton, de bœuf, etc. J'attribue la cause de cette couleur à un corps distinct de l'huile proprement dite, soit que ce corps provienne de la décomposition qu'une portion de l'huile auroit éprouvée par les procédés de son extraction, soit qu'il ait toute autre origine. Cet acide oléique avoit une odeur de poisson très-marquée, qu'il communiqua à ses combinaisons avec la baryte, la strontiane et l'oxide de plomb. Ces oléates donnèrent les résultats suivans à l'analyse :

| | |
|-------------------------|-------|
| Acide oléique. | 100 |
| Baryte. | 26,77 |
| Acide oléique. | 100 |
| Strontiane. | 19,41 |
| Acide oléique. | 100 |
| Oxide de plomb. | 81,81 |

CHAPITRE II.

Examen de la matière grasse concrète.

93. Elle fut égouttée sur des papiers Joseph, puis traitée par l'alcool bouillant qui en sépara beaucoup d'élaine. M'étant aperçu que la matière concrète se coloroit dans ce traitement, je cessai de la soumettre à l'action de l'alcool.

94. Dans cet état elle fut fondue. Un thermomètre qu'on y plongea, descendit à 21^d, et remonta à 27^d lorsqu'elle se figea. L'action de la chaleur lui fit perdre son odeur de cuir.

95. 9 grammes d'alcool d'une densité de 0,795 en ont dis-

sous 5 grammes. Cette solution donna en refroidissant premièrement de petites aiguilles radiées du plus beau blanc, deuxièmement des aiguilles colorées en jaune. Il resta une eau mère visqueuse, colorée en brun. Dans cette opération, il m'a semblé que le principe coloré jaune-brun devenoit plus abondant, soit qu'il s'en formât réellement pendant le traitement aux dépens même de la matière grasse, soit que ce principe s'isolât d'une matière qui en masquoit la couleur. Ce principe devint surtout sensible par l'action de la potasse. L'on observa que la saponification développa l'odeur de cuir que la matière avoit perdue par la fusion.

96. 3,gr.6 de matière grasse colorée ayant été saponifiée par un poids égal de potasse ont donné un savon qui a été décomposé par l'acide tartarique.

97. (a) *Liquide aqueux*. Il fut distillé.

98. *Résidu de la distillation*. L'alcool a dissous 0,gr.25 environ d'un syrop jauné, dont la saveur d'abord amère et astringente, finissoit par être un peu sucrée.

99. *Produit de la distillation*. Il avoit une légère odeur de cuir et un peu d'acidité. L'ayant neutralisé par la baryte, on obtint 0,gr.03 d'un sel desséché, qui avoit plutôt l'odeur d'acide delphinique que celle du cuir; mais il y en avoit trop peu pour qu'on pût prononcer sur sa nature.

100. (b) *Matière grasse saponifiée*. Elle contenoit deux substances que l'on sépara mécaniquement l'une de l'autre. La plus abondante pesoit 3,gr.06; elle étoit d'un jaune orangé. Le thermomètre qu'on y plongea, après l'avoir fondue, descendit à 26,°5, et remonta ensuite à 28°. Cette matière très-soluble dans l'eau de potasse m'a paru entièrement formée

d'acides margarique et oléique. La seconde substance ne pesoit que 0^{gr}. 14. Elle étoit brune, infusible à 100^d, soluble en totalité dans l'alcool bouillant : elle ne laissa pas de matière fixe quand on l'incinéra.

101. D'après cette expérience, 100 de matière concrète auroient donné

Matière grasse saponifiée. 88,9

Matière soluble dans l'eau. 11,1

102. Telles sont les propriétés que m'a présentées la matière concrète séparée de l'huile de poisson du commerce. Elles me paroissent devoir faire placer cette matière plutôt à côté de la stéarine qu'à côté de la cétine ou de la substance cristallisée obtenue de l'huile de dauphin. Au reste, comme il ne seroit pas impossible que cette matière fût étrangère à la nature de l'huile de poisson, et qu'elle n'y est d'ailleurs qu'en très-petite quantité, ce qui ne m'a pas permis de la soumettre à un grand nombre d'expériences, je ne regarde point cette opinion comme suffisamment établie.

103. On peut conclure de tout ce qui précède que l'huile de poisson du commerce que nous avons examinée, se rapproche de l'huile de dauphin par son odeur; mais qu'elle en diffère 1^o. en ce qu'elle ne donne que des traces d'acide volatil par la saponification; 2^o. en ce qu'elle ne fournit pas de substance cristallisée analogue à la cétine; 3^o. en ce qu'elle se saponifie plus facilement qu'elle, et sans produire de substance non acide en quantité notable; 4^o. en ce qu'elle contient beaucoup plus de principe colorant.

Remarques sur les huiles de dauphin et de poisson.

104. Outre l'acide delphinique qui existe dans les huiles de dauphin et de poisson du commerce, je crois qu'il faut admettre un autre principe qui a l'odeur de poisson, et qui me semble identique avec le principe odorant que j'ai trouvé dans le cartilage du *squalus peregrinus*. Le corps dont je parle se manifeste surtout lorsqu'existant avec l'ammoniaque ou un sel ammoniacal, on mêle ces matières avec la potasse caustique. J'ignore si l'odeur de cuir que présente l'huile de dauphin et l'huile de poisson saponifiées, si le principe colorant qui est très-abondant dans ces mêmes huiles vieilles, sont des principes immédiats simplement mis à nu, ou s'ils sont les résultats d'une altération qu'auroient éprouvée les principes que j'ai retirés de ces huiles ou quelques autres qui me seroient échappés. Si le principe qui a l'odeur de cuir y est tout formé, il faudroit compter trois principes odorans dans ces huiles (1).

(1) Depuis la rédaction de cet article, j'ai examiné un alcool dans lequel on avoit conservé pendant plusieurs années un petit dauphin dont on ignoroit l'espèce. L'alcool contenoit beaucoup d'acide delphinique et peu d'huile en solution; on recueillit à sa surface environ 5 grammes d'huile indissoute. Celle-ci fut réunie à celle qu'on obtint en distillant l'alcool : l'huile étoit acide. Elle céda à la magnésie une quantité sensible d'acide delphinique.

100 d'huile ainsi désacidifiés, traités par la potasse, ont donné environ

8,82 de principe doux syrupeux.

2,87 d'acide delphinique.

80,60 d'acides margarique et oléique.

2,64 de matière grasse non acide.

D'où il suit que cette huile se rapprochoit de l'huile de poisson du commerce, par la couleur, par la petite quantité d'acide delphinique et de matière grasse non acide qu'elle a donnés par la saponification. Mais elle en différoit en ce que son odeur étoit plutôt celle du poisson que celle du cuir.

P. S. Après avoir terminé la lecture d'un extrait de ce Mémoire à l'Académie, j'ai donné 1°. une distribution des corps gras en plusieurs groupes, fondée sur l'action qu'ils éprouvent de la part de la potasse; 2°. quelques aperçus sur un groupe d'acides organiques, volatiles, odorans, formé par les acides acétique, formique, delphinique, butirique, un acide que j'ai trouvé dans le suif, un acide obtenu de la décomposition spontanée que plusieurs substances azotées éprouvent dans l'eau (1), etc.; 3°. une formule d'analyse qui représente toutes les opérations qu'il faut exécuter pour connoître les résultats de l'action de la potasse sur les corps gras. Ces trois sujets seront renvoyés au huitième Mémoire.

(1) Cet acide est le principe qui donne à la plupart des colles-fortes du commerce l'odeur désagréable qu'on leur connoît.



