

ANNALES
DE
CHIMIE.

IMPRIMERIE DE M^{me}.V^e. PERRONNEAU,
quai des Augustins, n^o. 39.

ANNALES
DE CHIMIE,

OU

RECUEIL DE MÉMOIRES

CONCERNANT LA CHIMIE

ET LES ARTS QUI EN DÉPENDENT,

ET SPÉCIALEMENT

LA PHARMACIE;

Par MM. GUYTON-MORVEAU, MONCE, BERTHOLLET, SÉGUIN, VAUQUELIN, ADET, HASSENFRAZ, C.-A. PRIEUR, CHAPTAL, DEYEUX, BOUILLON-LAGRANGE, COLLET-DESCOSTILS, A. LAUGIER, GAY-LUSSAC, THENARD et D'ARCET.

30 Avril 1815.

TOME QUATRE-VINGT-QUATORZE.



A PARIS,

CHEZ CROCHARD, Libraire, rue de l'École de Médecine, n°. 3, près celle de la Harpe.

ANNALES DE CHIMIE,

OU

RECUEIL DE MÉMOIRES

CONCERNANT LA CHIMIE

ET LES ARTS QUI EN DÉPENDENT.

EXPÉRIENCES

Pour déterminer les proportions définies, dans lesquelles les éléments de la nature organique sont combinés (1);

PAR M. J. BERZELIUS.

Les meilleures expériences qui aient été faites sur les corps organiques sont certainement celles que Gay-Lussac et Thenard

(1) Ann. of philos., tom. XXIV. M. Berzelius a donné lui-même un précis de ces expériences (Ann. de chimie, tom. XCII, pag. 191); mais leur importance a déterminé à publier son Mémoire même.

ont publiées dans leurs recherches physico-chimiques, tom. II, pag. 265. Ces chimistes ont opéré la combustion de différens oxides ternaires et quaternaires avec le sur-oximuriate de potasse, après les avoir humectés avec de l'eau et les avoir réduits en boulettes. Ces boulettes étaient desséchées à la chaleur de l'eau bouillante, et étaient après cela brûlées dans un appareil destiné à cet objet : ils recueillaient sur le mercure les produits gazeux de la combustion, et ils déterminaient exactement les volumes relatifs de gaz acide carbonique et de gaz oxigène. La quantité d'oxigène fournie par le sur-oximuriate étant connue, et ajoutée au poids de la substance décomposée, ils trouvaient ce que les produits de la combustion devaient peser. En déterminant le poids de l'acide carbonique et de l'oxigène qui s'étaient dégagés, et en le soustrayant du poids primitif, ils obtenaient le poids de l'eau qui s'était formée. La quantité d'acide carbonique et celle de l'eau, ainsi reconnues, indiquaient les quantités de carbone et d'hydrogène dans la substance analysée, pendant que la portion de l'oxigène qui excédait celle qu'avait fournie le muriate sur-oxigéné entraît aussi dans la constitution de la sub-

stance. Nous verrons dans la suite que plusieurs des analyses de ces chimistes s'accordent avec les miennes.

Je me permettrai ici de faire quelques observations sur l'ouvrage de ces chimistes si justement célèbres, pour faire connaître les raisons qui m'ont empêché de suivre leur méthode analytique, et qui m'ont engagé à n'emprunter d'eux que l'usage du muriate sur-oxigéné de potasse, que j'ai substitué à l'oxide brun de plomb que j'étais dans l'habitude d'employer avant que j'eusse connaissance de leurs expériences.

1°. L'appareil de Thenard et Gay-Lussac a un robinet à travers l'ouverture duquel les boulettes doivent passer pour être reçues dans un tube métallique, dont l'extrémité inférieure doit être échauffée au rouge. Le robinet doit être bien graissé pour remplir son objet : or, comme les boulettes sont obligées de faire un demi-tour dans ce robinet avant de tomber, il est à peine possible de les empêcher de prendre un peu de graisse, laquelle sera décomposée avec elles, et rendra le résultat inexact jusqu'à un certain degré ;

2°. La nécessité d'humecter la substance qu'on examine pour la réduire en boulettes

avec le sur-oximuriate de potasse, enlève la possibilité de la réduire au même degré de sécheresse absolue qu'avant cette opération. Ce n'est que par des circonstances semblables, que je puis expliquer les différences qui se trouvent entre les résultats de l'analyse des chimistes français et les miens ;

3°. Mais l'objection la plus importante est que dans leur méthode, la quantité de l'hydrogène est déterminée par la perte qui, dans quelques cas, peut-être due à quelques circonstances imprévues, et qui dans tous les cas doit être un peu plus grande que la quantité d'eau produite. Or, nous verrons ci après que c'est un point très-essentiel de pouvoir déterminer avec la plus rigoureuse exactitude, la quantité d'hydrogène qui existe dans ces substances, parce que comme son volume a très-peu de poids, une petite erreur dans l'expérience peut faire conclure plusieurs volumes de trop d'hydrogène, et entraînerait une erreur considérable dans le nombre des volumes d'oxygène et de carbone;

4°. Une autre observation qui concerne les expériences des chimistes français, mais qui n'affecte cependant pas leur méthode, c'est que Gay-Lussac et Thenard n'ont fait aucune attention à l'eau de combinaison dans plusieurs corps organiques. Ils se sont cou-

tentés de les sécher à la température de l'eau bouillante, et ils n'ont pas examiné si les substances qu'ils regardaient comme sèches, contenaient de l'eau ou non. Cette circonstance n'est nullement indifférente, comme nous le verrons. Ils ont analysé quelques acides végétaux combinés avec la chaux et la baryte, sans faire attention à l'eau qui était combinée dans ces sels. Ainsi en considérant le mélange d'acide et d'eau, comme acide pur, leurs résultats s'éloignent beaucoup de la vérité ; mais si on les corrige par la soustraction de la quantité d'eau, ils s'accordent en général avec les miens.

Thenard et Gay-Lussac ne donnent aucune attention aux proportions chimiques ; ce qui ne doit pas surprendre, parce qu'à l'époque où ils ont écrit, ces proportions étaient inconnues, quoiqu'on en possédât de très-bonnes indications. La chimie doit au génie de Gay-Lussac l'une des principales : je veux parler de la découverte des rapports qui existent entre les volumes des substances gazeuses qui se combinent ensemble.

J'en viens à présent à ce que j'ai fait moi-même dans cette espèce d'analyse. En 1807 je commençai mes expériences sur la détermination des proportions en chimie, qui

me furent suggérées par les excellentes expériences de Richter (*uber die neuen gegenstande der chimie*, st. IX, and X). Je ne prévoyais pas alors l'étendue de ce sujet. Je formai la résolution d'analyser les acides végétaux avec plus de soin que mes prédécesseurs, en commençant par l'acide acétique, dont la capacité de saturation avait déjà été déterminée (1). Je tentai cette analyse en distillant un mélange d'acétate de chaux effleuré et de *minium*. J'obtins dans différentes expériences des quantités d'eau à-peu-près égales; mais l'acide carbonique qui était absorbé par l'eau de baryte varia considérablement; ce que je ne pus prévenir; cela m'engagea à abandonner l'expérience.

Mais après avoir examiné un grand nombre de corps inorganiques, je trouvai à propos de revenir aux corps organiques, afin de déterminer jusqu'où les lois que j'avais établies dans la nature inorganique pourraient s'appliquer aux corps organiques.

J'analysai alors l'acide oxalique et l'acide

(1) L'auteur détermine la capacité de saturation d'un acide par la proportion d'oxygène que contiennent les bases métalliques avec lesquelles il se combine.
(Note du traducteur.)

tartarique, et je rendis compte de mes résultats dans les Annales de physique de Gilbert, février 1812, et dans les Annales de chimie, mai, juin, etc. 1812. Pour faire ces analyses, je mêlai l'oxalate ou le tartrate de plomb avec l'oxide brun de plomb, et je distillai le mélange, en faisant passer le gaz qui se dégageait à travers un tube rempli de muriate de chaux; l'acide carbonique était absorbé par l'eau de chaux, de manière que le carbonate de chaux qui se formait pouvait être recueilli et pesé. J'obtins, par cette méthode, l'eau et l'acide carbonique avec une précision suffisante pour pouvoir calculer l'hydrogène et le carbone qui existaient dans ces acides: ce qui manquait était l'oxygène; et si celui-ci était un multiple par le nombre entier de celui de l'oxide de plomb combiné avec l'acide, je considérais l'analyse comme exacte.

Mais cette méthode d'analyse avait des inconvéniens qui la rendaient moins correcte; la décomposition se faisait avec trop de rapidité, de manière qu'il était difficile de prévenir les pertes des jointures, et elle donnait toujours une proportion un peu plus grande de carbone et d'hydrogène que la substance analysée n'en contenait; elle abaissait, au

contraire, la proportion de l'oxygène, comme on peut le voir dans les résultats de ces analyses que j'ai publiés. Je trouvai le moyen de corriger le premier de ces inconvéniens en mettant le mélange qui devait être soumis à la combustion dans un tube, et en échauffant seulement une partie de ce tube à-la-fois, en commençant vers l'extrémité ouverte et en poursuivant graduellement jusqu'à l'autre extrémité ; mais je trouvai qu'il était impossible de corriger les erreurs du résultat, parce que le minium avec lequel je préparais mon oxide brun contenait toujours quelques impuretés que je n'ai pu écarter, et qui demeuraient mêlées avec l'oxide brun, de manière que cet oxide, lorsqu'il était décomposé seul par la chaleur, donnait toujours des traces d'humidité et de gaz acide carbonique.

En conséquence, j'abandonnai les expériences sur les corps organiques, dans l'espérance de trouver dans la suite une méthode convenable. Bientôt après, les expériences des chimistes français me parvinrent, et me suggérèrent l'idée de substituer le sur-oximuriate de potasse à l'oxide brun de plomb. Cette méthode me réussit. Je passerai sous silence le grand nombre de tentatives infruc-

tuenses qui m'ont conduit par degrés à la méthode que je vais décrire.

La substance, qui doit être examinée, doit être obtenue dans l'état de pureté et entièrement privée d'eau. Il est fréquemment préférable de l'employer dans un état de combinaison ; par exemple , avec l'oxide de plomb. On la mêle dans un mortier avec cinq à six fois son poids de sur-oximuriate de potasse préalablement réduit en poudre, et fortement chauffé. Quand on a mêlé parfaitement ces substances, on y ajoute neuf à dix fois leur poids de muriate de soude, qu'on a récemment fondu dans un creuset de platine, et le tout est encore bien mêlé. Ce mélange est introduit dans un tube de verre du diamètre d'un demi à cinq-huitièmes de pouce, et d'une longueur suffisante pour qu'il contienne tout le mélange : ce tube est fermé à l'une de ses extrémités. (Fig. 1^{re}.) Un mélange de muriate ordinaire avec un grain ou deux de sur-oximuriate de potasse est d'abord placé dans le tube, de manière qu'il remplisse à-peu-près un pouce de son extrémité inférieure ; alors on introduit le mélange qui doit être analysé. J'accrois ordinairement la proportion du muriate de soude dans le dernier quart du mélange, pour qu'il

soit plus à mon pouvoir de modérer la combustion dans son commencement. Ce qui reste fixé au mortier en est détaché par le moyen du sel commun en poudre grossière : on le met ensuite dans le tube, et le tout est recouvert par un mélange de muriate de soude et de sur-oximuriate de potasse ; de manière que le mélange qui contient la substance combustible, est renfermé entre deux lits qui contiennent du sur-oximuriate sans aucune matière combustible. Voici la raison de cet arrangement : le premier effet de la chaleur décompose le sur-oximuriate dans la partie antérieure du tube, et remplit le tube de gaz oxigène, de manière que la combustion de la matière combustible commence dans une atmosphère d'oxigène ; d'un autre côté, lorsque la décomposition est finie, le tube et les vaisseaux contiennent un mélange de gaz acide carbonique et de gaz oxigéné. La dernière portion de sur-oximuriate, dont la décomposition termine l'expérience, dégage de l'oxigène qui chasse le gaz acide carbonique des vaisseaux dans la cuve pneumatique ; ce qui se fait d'autant plus complètement, que le diamètre des vaisseaux est trop petit pour permettre aux gaz de se mêler.

Quant à la forme du tube représenté dans la fig. 1^{re}. , j'ai toujours commencé par lui faire un col, à travers lequel j'introduis le mélange, et quand ceci est fait, je le tire par le moyen d'une lampe dans la forme représentée dans la fig. 2. La longueur du col avait pour intention de pouvoir lui donner la forme de la fig. 2, sans y introduire de l'humidité par la flamme de la lampe, au moyen de laquelle le verre est échauffé; et pour n'être pas obligé d'employer des tubes d'une longueur inutile, j'introduis l'extrémité du tube fig. 2 dans un vase de verre mince, représenté dans sa grandeur naturelle, fig. 3. Ce verre, que j'appelle le récipient, est uni au tube par un tube de caoutchouc (1), d'environ un pouce de long et d'un diamètre convenable. Je lie le tube élastique avec le tube et le récipient, au moyen d'un fil de soie : par là j'obtiens une

(1) Je fais ces tubes de la manière suivante : je prends une pièce mince de caoutchouc, je la tends et j'en coupe une petite portion avec des ciseaux : les surfaces coupées s'unissent ensemble et forment un tube. Si elles ne se réunissent pas, tenez-les comprimées par des clous, l'une contre l'autre, ayant soin de ne pas les toucher avec les doigts.

jointure qui, à-la-fois, est mobile et ne donne pas passage à l'air. La partie alongée du tube pénètre d'un quart la hauteur du récipient. La fig. 4 montre l'arrangement. J'attache la tubulure du récipient, par le moyen d'un autre tube élastique, à un long tube de verre rempli de muriate de chaux. Ce sel a été chauffé jusqu'au rouge, mais sans entrer en fusion ; par là il conserve une texture spongieuse, qui présente beaucoup de surface sans rendre le tube qui le contient trop pesant. Ce tube a vingt pouces de long et un quart de pouce de diamètre : à ses deux extrémités, il est bouché par deux petits tubes dont les deux ouvertures, qui entrent dans le grand tube, sont couvertes de mousseline, pour empêcher le muriate de chaux d'en tomber. Ces petits tubes sont fixés au grand tube par le moyen de la cire à cacheter. L'un de ces petits tubes communique avec le récipient par le moyen d'un tube élastique ; l'autre communique par le moyen d'un tube élastique semblable, avec un tube de verre recourbé destiné à porter les gaz dans la cuve pneumatique. Le poids du petit récipient, avec les deux tubes élastiques, était à-peu-près de 45 grains troy, et celui du tube qui contient le muriate de chaux à-peu-près

de 772 grains (le poids du grain troy = 64.74 milligr.)

Pour fortifier le tube de verre qui devait être exposé au feu, je l'ai enveloppé d'une feuille d'étain très-mince et recourbée, de manière à former un tube: elle était fixée par un fil de fer entortillé autour. J'étais obligé d'avoir recours à cette précaution, parce que le tube de verre n'aurait pas résisté à la pression du mercure dans la cuve pneumatique après que le tube aurait commencé à se ramollir au feu.

Le tube, ainsi garanti, était placé entre les briques, comme on peut le voir dans la fig 6, dans laquelle cependant un des deux côtés des briques n'est pas représenté. On allume le feu autour de l'extrémité antérieure du tube, en prenant soin de préserver la partie postérieure du tube, de son influence, par le moyen d'un écran représenté en *f* fig. 6. Cet écran était percé d'un trou à travers lequel le tube passait, et aussitôt que le dégagement du gaz commençait à s'affaiblir, je le retirais d'un demi-pouce à-la-fois vers la partie postérieure du tube: par ce moyen, j'étais le maître de régler la décomposition à mon gré. Dans la plupart de mes expériences, j'ai brûlé depuis 5 jusqu'à

Tome XCVI.

2

8 grains de la substance que j'examinais, mêlés avec 40 et jusqu'à 80 grains troy de sur-oximuriate de potasse. J'ai pris soin de rougir la partie antérieure du tube avant que la chaleur commençât à agir sur le mélange. La décomposition durait ordinairement d'une heure et demie à deux heures.

Je recevais les gaz sur le mercure dans une cloche de verre dont la contenance était de trente-trois pouces cubiques; le gaz acide carbonique était absorbé par la potasse caustique dans un vase de verre exactement pesé, et qui est représenté d'une grandeur naturelle, fig. 5. L'augmentation de poids de ce petit vase indiquait la quantité d'acide carbonique.

La potasse caustique employée dans les expériences ne doit pas avoir été échauffée jusqu'au rouge; autrement elle contiendrait trop peu d'eau pour la formation du carbonate: elle se couvrirait bientôt d'une croûte dure et impénétrable qui s'opposerait à l'absorption. On l'obtient dans un état convenable, en la faisant évaporer de manière qu'elle se durcisse en se refroidissant. On ne peut employer la chaux, qui absorbe à peine quelque chose, pendant que l'hydrate de chaux abandonne son eau à mesure que la

chaux se combine avec l'acide, et cette eau se condense dans la cloche de verre. Pour déterminer exactement le poids du petit vase de verre qui contient la potasse, je le bouche exactement et je pèse le bouchon avec le reste; après cela, j'enlève le bouchon et je couvre l'ouverture du vase avec une peau de gant mince, que j'assujétis autour de son col par le moyen d'un fil de soie. On l'introduit alors immédiatement dans la cuve de mercure. Pour pouvoir diriger les mouvemens de ce petit vase, je fixe à son fond un petit fil de fer, par le moyen duquel je puis le retirer de la cuve si cela est nécessaire. La cloche de verre que j'ai employée avait à sa partie supérieure un robinet, auquel était adapté une petite pompe pneumatique; par ce moyen, je la remplissais de mercure.

Lorsque la décomposition était achevée, je retirais le tube *D*, fig. 6. de la cuve de mercure; j'en séparais le mercure qui pouvait s'y être attaché: alors je limais le col du tube qui restait au feu, au point *B*; enfin, je séparais le récipient du tube qui était rempli de muriate de chaux; je retirais les fils de soie des points *A* et *C*, et je pesais le récipient avec la partie du tube qui avait

été séparée du grand tube. Après cela, je séparais la partie du tube, je la séchais fortement et je la pesais seule. En soustrayant son poids de l'augmentation du poids du récipient, je reconnaissais la quantité d'eau contenue dans le récipient : je pesais ensuite le tube avec le muriate de chaux, qui n'acquies jamais plus de 0.1 grain, et souvent beaucoup moins. J'étais sûr, de cette manière, de déterminer toute la quantité d'eau qui s'était formée pendant la combustion ; et si, dans quelques cas, les expériences ont donné des résultats inexacts, on ne doit point les attribuer à l'appareil ni à la méthode, mais aux substances introduites, qui n'étaient pas absolument sèches. Une seule circonstance qui, dans cette méthode, suffit pour occasionner quelque inexactitude relativement à la quantité d'hydrogène, est la négligence de pulvériser la masse dans un mortier chaud. Il peut encore résulter une erreur de l'état de transpiration des mains de celui qui opère, ou s'il n'a pas l'attention de détourner sa respiration de la masse qu'il pulvérise. J'ai toujours eu soin de tenir le mortier aussi éloigné qu'il était possible, et d'avoir des gants pendant toute la préparation de l'appareil : nous verrons dans l'ana-

lyse de l'acide oxalique combien cette méthode analytique est délicate, et avec quelle exactitude elle indique les plus petites quantités d'hydrogène. Dans cette analyse, l'eau obtenue de 690 grains n'excéda pas le poids de 0.3 grain.

Le petit vase de verre contenant la potasse a été laissé ordinairement vingt-quatre heures dans le gaz, quoique cinq ou six heures soient suffisantes. Je faisais alors descendre le mercure en ouvrant le robinet, et j'enlevais la cloche, pour prévenir tout accident, en retirant le petit verre à travers le mercure; j'enlevais bien vite la peau; je bouchais le vase avec le même bouchon qui avait servi auparavant; je nettoyait avec soin sa surface extérieure et je le pesais. J'ai examiné dans plusieurs cas le gaz oxigène qui restait, et je n'y ai jamais pu découvrir la plus petite trace d'oxide de carbone.

Il faut observer que dans ces expériences il reste une petite quantité d'acide carbonique avec la soude dans la masse brûlée. L'oxide de plomb décompose le muriate de soude, et forme un sous-muriate de plomb en mettant en liberté une quantité correspondante de soude; l'alcali libre s'empare de l'acide carbonique requis pour sa satu-

ration, et par là cette quantité reste dans la masse brûlée. Il serait difficile de déterminer par une expérience directe la quantité d'acide carbonique qui est ainsi retenue par la soude, parce que la plus grande quantité de cet acide peut rester dissoute dans l'eau nécessaire pour la dissolution des sels; mais nous pouvons aisément calculer cette quantité, car dans le sous-muriate de plomb, l'acide est combiné avec quatre fois autant de base que dans le muriate neutre, et conséquemment l'oxide dégage une quantité de soude qui exige, pour devenir un sous-carbonate, un quart autant d'acide carbonique qu'il en faudrait pour réduire en carbonate tout l'oxide de plomb présent, c'est-à-dire, presque exactement un vingtième du poids de l'oxide de plomb. Nous devons donc ajouter dans chaque expérience cette quantité d'acide carbonique à ce que l'on obtient dans l'état de gaz; mais il y a ici une exception, et cela dans l'analyse de l'acide oxalique, où une portion de l'oxide de plomb est toujours convertie en peroxide, et cette portion ne décompose pas le muriate de soude.

Il y a, en général, trois méthodes de déterminer si l'expérience a donné un résultat exact ou non; ce sont les suivantes :

1°. La répétition de l'expérience avec le même résultat. Cela prouve que l'expérience a été bien exécutée; mais on ne peut pas en conclure que l'on a une méthode d'opérer capable de donner une solution exacte du problème. Pour cet objet, il faut :

2°. Examiner si la perte qui représente l'oxygène de la substance analysée, est un multiple par le nombre entier de l'oxygène de l'oxide de plomb avec lequel elle était unie. Si c'est le cas, nous estimons que le nombre de volumes de l'oxygène dans la substance analysée, est le même que le multiple de l'oxygène qui est dans l'oxide de plomb. Après cela nous examinons si le carbone et l'hydrogène constituent un certain nombre de volumes entiers. Dans ce cas, l'expérience a toute l'apparence de l'exactitude; mais il faut encore prendre une autre précaution sans laquelle on pourrait encore se tromper; il faut :

3°. Examiner si la substance peut se combiner avec l'oxide de plomb ou avec quelque autre oxide binaire dans une plus grande proportion. Dans ce cas, le nombre de fois que l'oxide binaire est multiplié dans la nouvelle combinaison indique si le nombre de volumes de l'oxygène trouvé est juste ou

non ; par exemple , si le nombre de volumes de l'oxigène dans l'acide acétique est trois , le sous-acétate doit contenir , combiné avec la même quantité d'acide , trois ou six fois autant de base que l'acétate neutre , et non deux ou quatre fois autant , comme il est manifeste par les lois des proportions définies. Malheureusement cette mesure ne peut être appliquée que dans peu de cas. Lorsqu'elle ne peut s'appliquer, on est obligé de s'en tenir aux deux premières. Supposons , par exemple , que nous ayons à examiner un sel végétal avec base de plomb , et que ce sel contienne de l'eau combinée , dont on ne peut la priver , et dont l'existence , par conséquent , ne puisse être parfaitement assurée ; lorsque nous l'analysons , nous trouvons les élémens de l'eau mêlés avec ceux de l'acide ; mais nous ne nous en apercevons pas , parce que l'hydrogène de l'eau consistue un certain nombre de volumes entiers , et parce que l'oxigène est toujours un multiple de l'oxigène de la base. Dans ce cas , la troisième mesure prouve l'existence de l'eau ; mais si nous n'avons recours à elle , nous sommes trompés par le résultat analytique , à moins que nous ne trouvions une combinaison anhydre de l'acide examiné , et que nous ne la soumettions à l'analyse.

Si par ces réflexions le lecteur aperçoit d'un côté combien il est nécessaire d'être circonspect dans ces expériences, et de saisir toutes les circonstances qui peuvent y jeter du jour, pour éviter d'être trompé par de fausses apparences, j'espère qu'il verra d'un autre côté que par des expériences soignées et avec la circonspection convenable, on peut arriver enfin à des résultats d'une exactitude presque mathématique, relativement aux corps organiques, au moins pour ce qui concerne les rapports entre leurs élémens.

Je dirai à présent quelques mots sur la méthode d'obtenir et d'analyser les combinaisons des oxides ternaires avec l'oxide de plomb. On prépare une combinaison de la substance qui doit être examinée et d'ammoniaque pure, de manière qu'il n'y ait pas un excès d'alcali : on met goutte à goutte sur cette solution de la dissolution neutre de nitrate de plomb, en prenant soin de n'en pas mettre un excès ; car dans ce cas, le précipité contiendrait souvent des traces de nitrate que l'on ne pourrait en séparer par les lavages les plus soignés. On obtient des sous-sels en digérant ces précipités bien lavés et bien séchés, dans l'ammoniaque caustique et concentrée. Les précipités lavés

sont séchés à la température de l'eau bouillante, ou si l'exposition à l'air est capable d'altérer leur composition, on les sèche dans le vide, en introduisant avec eux une quantité d'acide sulfurique qui ait une surface aussi grande qu'il est possible. Pour priver ces substances végétales ou leurs combinaisons, de toute l'eau combinée chimiquement ou adhérente mécaniquement, j'ai employé la méthode suivante. J'ai introduit les substances séchées dans un flacon dont l'ouverture était couverte avec du papier : ce flacon était enfoncé des deux tiers dans un bain de sable, que j'avais préparé dans un grand mortier de porcelaine rempli de sable que j'avais auparavant échauffé à la chaleur de 212 à 230 degrés : j'ai mis le mortier chaud sous le récipient d'une pompe pneumatique, avec une quantité d'acide sulfurique concentré, et j'ai tout de suite pompé l'air du récipient. Je ne crois pas qu'il y ait beaucoup de substances végétales qui puissent retenir de l'eau dans une pareille circonstance : au moins je ne pense pas qu'aucun de leurs composés puisse le faire.

On ne doit jamais employer l'acétate ou le sous-acétate de plomb pour former des composés insolubles, entre les corps orga-

niques et l'oxide de plomb, parce qu'une partie de l'acétate se combine si intimément avec le précipité, qu'on ne peut l'en séparer par le lavage. Delà vient que si nous employons une telle combinaison pour une expérience analytique, le résultat devient très-incorrec, sans que nous puissions nous en apercevoir. Si cela arrive avec le nitrate de plomb, nous nous en apercevons toujours, parce qu'il se forme de l'acide nitrique qui se mêle en partie avec l'eau produite par la combustion, et qui passe en partie avec le gaz qui forme en conséquence des taches d'oxide sur le mercure. Ces circonstances m'ont donné beaucoup d'embarras, parce que au commencement de mes expériences, j'employais de préférence l'acétate de plomb, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose.

J'ai analysé ces sels végétaux à base de plomb de deux manières :

1°. Par le moyen de l'acide sulfurique. Cette méthode a l'inconvénient de dépendre de la d'extérité de l'opérateur. Les transvasemens et les filtrations nécessaires occasionnent de petites erreurs dans le résultat ;

2°. Par la combustion. J'ai pris une petite capsule de verre très-mince, je l'ai pesée et

j'y ai mis une quantité déterminée du sel que j'analysais ; j'échauffais ensuite la capsule par le moyen d'une lampe à esprit-de-vin , jusqu'à ce que toute la matière végétale fût brûlée ; alors je la pesais ; l'oxide de plomb était dissous par le vinaigre distillé ; je lavais avec soin le plomb métallique qui était resté sans se dissoudre , dans le vinaigre , et je pesais de nouveau la capsule. Le poids du plomb faisait voir combien d'oxigène il fallait ajouter à la masse qui résultait de la combustion pour avoir le poids de l'oxide de plomb , et conséquemment de la substance végétale brûlée. Cette méthode donne des résultats si uniformes , qu'assez fréquemment j'obtenais les mêmes poids dans trois ou quatre analyses subséquentes.

Cette méthode a cependant un inconvénient , mais qui n'est pas considérable. La combinaison se décompose de telle manière qu'elle produit d'abord un carbure de plomb , qui , après cela , prend feu et brûle avec une telle vivacité , qu'une petite quantité du métal jaillit ; ce qui cause une perte qui étant ajoutée à la quantité d'acide , occasionne une double erreur.

La suite au prochain numéro.

OBSERVATION DU TRADUCTEUR.

Je me permettrai quelques observations sur les objections que M. Berzelius fait au procédé que MM. Gay-Lussac et Thenard ont suivi dans l'analyse des substances végétales.

1°. Les boulettes dont ils se servent sont déposées dans une cavité gravée dans la tige du robinet qui, par un demi-tour, les dépose dans le tube où se fait la combustion. La très-petite quantité de graisse qu'exige ce robinet ne peut pénétrer jusqu'à cette cavité, et pour qu'elle ne puisse intervenir par l'action de la chaleur, une capsule remplie de glace entoure le robinet, et s'oppose à tout échauffement.

Ces boulettes ne sont point reçues dans un tube métallique dans lequel doit s'opérer la combustion, mais dans un tube de verre ;

2°. L'humectation de la substance destinée à l'analyse n'apporte aucune incertitude dans le résultat ; car elle a été desséchée à la chaleur de la vapeur de l'eau bouillante, avant que d'être pesée, et lorsque les boulettes sont formées, on les sèche au même

degré de chaleur : par conséquent l'eau qu'on a employée est entièrement chassée par l'évaporation ;

3°. M. Berzelius pense que la quantité d'hydrogène étant déterminée par la perte de poids que l'on suppose représenter le poids de l'eau, et cette perte pouvant provenir en partie de quelque imperfection inaperçue du procédé ; elle peut être exagérée. Comparons les deux méthodes : dans celle des chimistes français , tout le gaz qui se dégage est recueilli et analysé : on sait combien le muriate oxigéné de potasse a dû en fournir, on reconnaît la proportion de gaz acide carbonique , toutes les évaluations se font en volumes, et sont par conséquent plus précises que celles que l'on obtient par les poids , et les conclusions que l'on en tire plus certaines. Dans le procédé de M. Berzelius , la vapeur d'eau se trouve en contact avec une masse considérable de matière très-avide d'humidité , et qui peut en reprendre par un léger abaissement de température , elle se disperse dans le récipient et dans le premier tube de caoutchouc ; il faut faire plusieurs pesées ; il faut déterminer par leur moyen le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau , et quelques milligrammes de

la dernière suffisent pour donner des différences dans la détermination de l'hydrogène, des substances qui en contiennent très peu, et pour obliger de corriger les résultats par des calculs hypothétiques.

Il suppose que l'acide carbonique est chassé en entier par la très-petite quantité de gaz oxygène qui se dégage à la fin de son opération, et l'on sait combien le mélange des gaz se fait promptement, sur-tout lorsqu'il y a des changemens de température, et lorsqu'ils parviennent à des espaces d'une certaine largeur, tels que le récipient de la fig. 6.

L'évaluation qu'il donne de l'acide carbonique qui a dû être retenu par la soude, dégagée du muriate de soude par l'action de l'oxide de plomb, est un peu vague; car l'action de cet oxide sur le muriate de soude peut être modifiée par celle qu'il exerce sur le verre avec lequel il est en contact;

4°. Les chimistes français n'ont point déterminé d'une manière fixe l'eau de combinaison dans plusieurs corps organiques: ils se sont contentés de les dessécher tous également à la température de l'eau bouillante. Il est vrai que par là ils ont pu confondre une partie de l'eau étrangère à la substance

avec celle qui se forme des élémens qui lui sont propres ; mais on ne peut rien conclure delà contre leur procédé : on peut reconnaître par une plus forte dessiccation , la quantité d'eau étrangère à la composition de la substance , et la retrancher des produits de l'expérience ; mais , 1°. il y a peu de substances végétales et animales qui puissent supporter un degré de chaleur supérieur à celui de l'eau bouillante , sans que leur composition n'éprouve une altération ; 2°. pour les acides végétaux combinés avec des bases fixes, il faudrait toujours s'assurer si un degré supérieur n'y aurait produit aucune altération , et alors même on ne serait pas assuré d'avoir atteint le terme précis auquel toute l'eau étrangère serait chassée , pendant que celle qui se forme par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxigène n'aurait point commencé à être produite. Cette extrême précision me paraît hors des limites de l'art , et l'analyse laissera toujours quelque incertitude à cet égard. Cette incertitude sera plus étendue pour les substances végétales et animales ; mais on ne pourra la faire disparaître entièrement pour les acides composés d'oxigène, d'hydrogène et de carbone , même lorsqu'on les a combinés avec des bases fixes.

Quant à l'application des lois sur les proportions définies, on ne doit pas être surpris de la circonspection de plusieurs chimistes relativement à ces lois, dès que s'éloignant des faits bien constatés, on veut donner à leur application une extension démesurée.

On ne voit point encore assez d'accord entre les célèbres chimistes qui s'occupent spécialement dans le moment présent, de ces belles spéculations, par exemple, entre MM. Dalton, Thomson et Berzelius, pour que l'on ne s'en tienne pas encore dans beaucoup de cas, à approcher de la connaissance de la composition réelle des corps, par l'analyse aidée de tous les moyens directs qu'elle a acquis. On peut même remarquer que M. Berzelius a été conduit par l'application de ses lois, à quelques déterminations démenties par l'expérience. Je me bornerai à citer la composition de l'acide arsenique. (Annales de chimie, mars 1815.)

Si j'ai cru pouvoir me permettre de faire des observations sur le Mémoire de M. Berzelius, je serai bien plus empressé de rendre témoignage à la rare sagacité de ce savant chimiste, et à l'étendue de ses découvertes.

RECHERCHES CHIMIQUES

*Sur le sang et sur quelques autres
fluides animaux ;*

PAR M. W. T. BRANDE, écuyer, associé de
la Société Royale (1).

Traduit par M. H. GAULTIER DE CLAUERY.

SECTION PREMIÈRE.

Introduction.

J'aurai l'honneur de soumettre dans ce Mémoire, à la société, quelques expériences sur le sang, que j'avais d'abord entreprises, dans la vue de déterminer la nature de sa matière colorante. Les difficultés que l'on rencontre dans l'analyse des matières animales ont rendu quelques résultats moins décisifs que je ne les aurais désirés ; mais je crois que les conclusions générales aux-

(1) Communiquées à la société pour le progrès de la chimie animale, et par elle à la Société Royale, en novembre 1812. (Trans. philosoph., 1812, 1^{re} partie.)

quelles ils conduisent sont assez importantes pour occuper quelques instans l'attention de la société.

Minghini (1) a le premier annoncé la présence du fer dans le sang, et plus récemment MM. Fourcroy et Vauquelin (2) ont attribué la couleur rouge de ce fluide à une combinaison de ce métal avec l'acide phosphorique. La légère décoloration occasionnée par l'addition d'infusion de noix de galle dans une solution de matière colorante du sang, dans les circonstances les plus favorables à l'action de cet excellent réactif du fer, me donna d'abord du doute sur les conclusions de ces savans chimistes ; et de nouvelles expériences sur les combinaisons auxquelles elles se rapportent, aidèrent à confirmer mon soupçon, et me déterminèrent à consacrer une grande partie du tems qui s'est écoulé depuis la dernière séance de la société, aux recherches que je présente aujourd'hui.

L'examen du chyle et de la lymphe pour

(1) *Vincentius Menghinus, de ferrearum particularum progressu in sanguinem. Comment. acad. Bonom.*, tom. II, part. 2, pag. 475.

(2) *Système des connaissances chimiques*, tom. IX, pag. 152.

comparer leur composition avec celle du sang, formait une partie fort importante de ce travail , principalement parce que ces fluides n'ont été jusqu'ici soumis à aucune analyse exacte , sur-tout à cause de la difficulté de se les procurer en quantité suffisante et dans l'état de pureté. En assistant M. Home, dans ses recherches physiologiques , j'ai eu plusieurs fois occasion de rassembler le fluide contenu dans le conduit thorachique , dans plusieurs circonstances , et sur différens animaux : dans d'autres occasions, M. Brodie a bien voulu me donner les substances qui ont servi à mes expériences.

SECTION II.

De la composition du chyle.

Le liquide contenu dans le conduit thorachique varie beaucoup dans sa composition. Quatre heures environ après qu'un animal a pris des alimens , pourvu que la digestion n'ait pas été interrompue , le liquide contenu dans le conduit thorachique peut être considéré comme du chyle pur : on le voit arriver en grande quantité par les vaisseaux lactés, il est d'un blancheur uniforme. Plus longtems après que l'animal a mangé,

La quantité de chyle diminue, et le liquide prend l'apparence d'un mélange de lait et d'eau : enfin, quand l'animal a mangé depuis vingt-quatre heures ou plus, le conduit thorachique contient un fluide transparent qui est de la lympe pure.

A. Le chyle a les propriétés suivantes :

1°. Quand on l'a recueilli sans être mélangé avec le sang, c'est un fluide opaque, d'une couleur parfaitement blanche, sans odeur, d'une saveur légèrement salée, puis douceâtre ;

2°. Il ne change pas la couleur de tournesol ni celle de curcuma ; mais il fait passer lentement au vert, la couleur du sirop de violettes ;

3°. Sa pesanteur spécifique est un peu plus grande que celle de l'eau, mais moindre que celle du sang ; il est probable qu'elle est sujette à beaucoup de variations ;

4°. Environ dix minutes après sa sortie du conduit, il prend l'apparence d'une gelée molle qui, dans l'espace de vingt-quatre heures, se sépare graduellement en deux parties, et donne un coagulum solide, nageant dans un fluide transparent et incolore. Ces changemens spontanés que j'ai toujours observés, en examinant le chyle un espace

de tems convenable après que l'animal a pris de la nourriture, sont semblables à la coagulation du sang, et à sa séparation en sérum et en caillot : ils sont aussi retardés ou accélérés par les mêmes moyens.

B. 1°. La partie coagulée ressemble davantage à la partie caseuse du lait qu'à la fibrine du sang ;

2°. Elle se dissout rapidement dans les alcalis caustiques et les sous-carbonates. Avec les solutions de potasse et de soude, elle forme des composés d'un brun pâle ; d'où il se dégage, quand ils sont récents, un peu d'ammoniaque. Dans l'ammoniaque, la solution a une teinte rougeâtre ;

3°. L'action des acides sur ces différens composés présente à-peu-près les mêmes phénomènes ; il se sépare une substance intermédiaire entre le gras et l'albumine. L'acide nitrique en excès, redissout ce précipité à froid, et les acides sulfurique, muriatique et acétique par une ébullition prolongée ;

4°. L'alcool et l'éther n'exercent aucune action sur le coagulum du chyle ; mais ils dissolvent une petite portion des solutions alcalines, qui jouit des propriétés du spermacéti. Le reste est de l'albumine coagulée ;

5°. L'acide sulfurique dissout très-facilement le coagulum, même quand il est étendu de son poids d'eau ; quand on aide l'action par une élévation de température, le coagulum se dissout dans un mélange d'une partie d'acide et de quatre parties d'eau : mais si l'on porte la proportion d'eau à six parties, cet acide n'a plus d'action. J'ai été surpris de ce que les alcalis ne forment pas de précipités dans ces solutions par l'acide sulfurique, quand on a employé la chaleur pour les former, et qu'une petite portion seulement du coagulum a été dissoute : j'ai dû examiner plus particulièrement les changemens qu'a éprouvés le coagulum par l'action de l'acide.

En évaporant une solution d'un gros de coagulum dans deux onces d'acide sulfurique étendu (formé d'une partie en poids d'acide sulfurique et de trois parties d'eau), jusqu'à réduction à une once, il se sépara une portion de matière charbonneuse, et la solution présenta les caractères suivans :

Elle était transparente et d'un brun pâle.

Les alcalis caustique ou carbonaté n'y produisaient pas de précipité, soit qu'on saturât exactement l'acide ou qu'on en ajoutât en excès.

L'infusion de noix de galle et d'autres solutions contenant du tannin, troublaient la solution acide, et produisaient un précipité plus abondant dans celles qui avaient été neutralisées par les alcalis.

Evaporée à siccité, il se déposait de la matière charbonneuse, il se dégagait de l'acide sulfureux, et les autres produits de semblables décompositions ;

6°. En faisant digérer du coagulum dans l'acide nitrique étendu, formé d'une partie en poids d'acide et de cinquante parties d'eau, il prit très-promptement une couleur brune foncée ; mais il ne se produisit pas d'autres changemens apparens au bout de plusieurs semaines : en séparant l'acide au bout de ce tems, le coagulum avait acquis les propriétés de cette modification de gras que Fourcroy a décrit sous le nom d'*adipocire* (1).

Un mélange d'une partie d'acide nitrique avec trois parties d'eau agit plus promptement sur le coagulum du chyle. Une portion fut dissoute, et quand on sépara l'acide du dépôt, on trouva à celui-ci les propriétés de la gélatine. Mais quand on chauffe ou

(1) Mémoire de l'Académie des sciences, 1789.

que l'on employe un acide plus concentré, l'action devient plus violente, il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme de l'acide oxalique ;

7°. L'acide muriatique concentré ne dissout pas le coagulum du chyle ; mais quand il est mêlé avec partie égale d'eau ou même plus étendu, il le dissout avec facilité, et donne une liqueur de couleur de paille, qui se trouble quand on la sature par les alcalis, mais qui ne donne pas de précipité, et dont on ne peut rien séparer par le filtre. Quand l'acide ou l'alcali sont en excès dans cette solution, elle reste transparente ;

8°. L'acide acétique dissout une petite portion de coagulum du chyle ; quand on fait bouillir pendant quelques heures, la solution dépose, en refroidissant, des flocons blancs qui jouissent des propriétés de l'albumine coagulée ;

9°. L'action de l'acide oxalique est à-peu-près semblable à celle de l'acide acétique ; mais les acides citrique et tartarique n'exercent aucune action sur le coagulum ;

10°. Le coagulum donne, à la distillation, de l'eau légèrement imprégnée de sous-carbonate d'ammoniaque, une petite quantité

d'une huile épaisse, fétide, et des gaz acide carbonique et hydrogène carboné.

Le charbon qui reste dans la cornue est très-difficile à incinérer ; il contient une quantité considérable de muriate de soude et de sous-phosphate de chaux, et seulement quelques traces d'oxide de fer.

C. 1. La partie séreuse du chyle se trouble légèrement quand on la chauffe, et dépose des flocons d'albumine ;

2°. Si après avoir séparé ces flocons, on évapore le liquide à la moitié de son volume, à une température qui n'excède pas 200° Fahrenheit (95° centigrades), il se sépare par le refroidissement de petits cristaux qui, autant que j'ai pu m'en assurer, ont une grande analogie avec le sucre de lait ; ils exigent environ quatre parties d'eau bouillante pour se dissoudre, et de vingt à trente parties de ce liquide, à la température de 60° (15° centigrades). Ils se dissolvent difficilement dans l'alcool bouillant, d'où ils se déposent par le refroidissement de la liqueur. A la température ordinaire, l'alcool n'exerce aucune action sur ces cristaux. Leur solution aqueuse a une saveur extrêmement douce ; l'acide nitrique les convertit en une poudre blanche difficilement

soluble, et qui jouit de toutes les propriétés que Scheèle (1) a attribuées à l'acide saccholactique.

Je n'ai pu m'assurer avec exactitude de la forme de ces cristaux, même en me servant de fortes lentilles. Dans un cas, ils me parurent être des prismes obliques à six pans, mais ils étaient mal terminés.

Quelques-uns de ces cristaux chauffés sur une lame de platine à la flamme d'une lampe à l'esprit-de-vin, se fondent, exhalent une odeur semblable à celle du sucre de lait, et brûlent sans laisser le plus petit résidu ;

3°. La distillation de la partie séreuse du chyle donne une petite quantité de charbon, avec des traces de sous-phosphate de chaux, du muriate et du sous-carbonate de soude.

SECTION III.

Analyse de la lymphe.

Le liquide que l'on trouve dans le conduit thorachique des animaux que l'on a gardés plus de vingt-quatre heures sans leur donner de nourriture, est parfaitement transparent et incolore, et ne paraît différer sous aucun

(1) Essais chimiques, n°. XVII.

rapport, de celui qui est contenu dans les vaisseaux lymphatiques. On peut donc le considérer comme de la lymphe pure.

Il présente les propriétés suivantes (1) :

1°. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau ;

2°. Il n'a pas d'action sur les couleurs végétales ;

3°. Il n'est coagulé, ni par la chaleur, ni par les acides ou l'alcool ; mais ce dernier réactif le rend en général légèrement trouble ;

4°. Evaporé à siccité, il laisse une très-petite quantité de résidu qui fait passer légèrement au vert la couleur du sirop de violettes ;

5°. Quand on l'incinère dans un creuset de platine, on trouve dans le résidu un peu de muriate de soude ; mais je n'ai pu y découvrir la moindre trace de fer.

6°. En analysant ce fluide, je me suis servi avec avantage des méthodes d'analyses

(1) On a employé indistinctement le terme de lymphe pour les larmes, le fluide des hydropisies enkystées, et quelques autres fluides animaux. Voyez Aikin's, Dictionary of chemistry and mineralogy. Article *Lympe*.

électro-chimiques, que j'ai déjà fait connaître à la société (1).

Quand on soumit la lymphe à l'action électrique d'une batterie de trente paires de plaques de zinc et de cuivre de quatre pouces, il parut au pôle négatif une portion d'alcali, et il se sépara quelques portions d'albumine coagulée. Autant que je puis affirmer, d'après les petites quantités de liquide sur lesquelles j'ai opéré, il ne s'est dégagé que de l'acide muriatique au pôle positif.

SECTION IV.

Quelques remarques sur l'analyse du sérum du sang.

Ce fluide a été si souvent et si parfaitement examiné par les chimistes, que je n'entrerai dans aucun détail sur sa composition ; je ne ferai qu'établir quelques circonstances qui ont particulièrement rapport aux recherches dont je me suis occupé, et qui jusqu'ici n'ont pas été bien déterminées par les savans qui m'ont précédé.

On regarde généralement le fluide qui se

(1) Philosoph. trans., 1809, pag. 373.

sépare du sérum coagulé par la chaleur, et que les physiologistes appellent *sérosité*, comme formé de gélatine avec un peu de soude non combinée, et une petite quantité de substances salines, comme les muriates de soude et de potasse, de phosphate de chaux et d'ammoniaque. Le docteur Bostock le regarde comme du mucus (1).

D'après quelques expériences faites sur le sérum du sang, j'avais été conduit dans un premier cas, à regarder la sérosité comme un composé d'albumine avec excès d'alcali, et à considérer la coagulation du sérum comme analogue à celle du blanc d'œuf, et des autres variétés de liquides albumineux.

Pour m'assurer si mon opinion était fondée, et découvrir si la gélatine existe dans le sérum, j'ai fait les expériences suivantes.

Deux onces furent chauffées au bain de sable jusqu'à parfaite coagulation : le coagulum fut coupé en morceaux, et on le fit digérer pendant plusieurs heures dans quatre onces d'eau distillée que l'on sépara ensuite par le moyen du filtre.

(1) Transactions of the medical and chirurgical society of London, tom. 1^{er}., pag. 73.

La liqueur claire rougissait le papier de curcuma, donnait un précipité abondant par l'infusion de noix de galle; et quand on l'évaporait jusqu'à réduction à demi-once, elle se prenait en gelée par le refroidissement. L'acide sulfurique et l'acide muriatique la troublaient légèrement; mais l'alcool n'y produisait aucun changement.

D'après les résultats de ces expériences, je conclus que la gélatine était dissoute par l'eau; mais comme une solution alcaline, d'albumine, forme une gelée imparfaite, quand elle est très-concentrée, et que l'albumine et la gélatine sont toutes les deux précipitées par le tannin, je crus ne pouvoir conclure rien de positif des expériences rapportées jusqu'ici, jusqu'à ce que j'eusse examiné la solution par les méthodes les plus exactes de décomposition électrique.

En la plaçant dans le circuit *voltaique*, mes soupçons furent justifiés, par la coagulation rapide qui se fit au pôle négatif; je fis alors d'autres expériences pour appuyer ce résultat.

Une once de sérum pur fut dissous dans trois onces d'eau distillée; les conducteurs d'une batterie de trente paires de plaques, de quatre pouces, furent plongés dans cette

solution, à la distance de deux pouces l'un de l'autre. On continua l'action électrique pendant trois heures et demie, en enlevant l'albumine solide, et au bout de ce tems, il n'y eut plus de coagulation, et il se fit seulement une décomposition d'eau.

M'étant assuré par des recherches précédentes, que la gélatine n'est pas altérée pendant la décomposition électrique de sa solution, faite comme nous venons de le dire, mon objet, dans ces expériences, était de m'assurer s'il restait de la gélatine après que la séparation complète de l'albumine a eu lieu, et je trouvai qu'elle n'était pas précipitée par l'infusion de noix de galle, et ne donnait pas de gélatine quand on l'évaporait à siccité.

Deux onces d'acide muriatique étendu furent mêlées à une once de sérum. Le mélange prit sur-le-champ une apparence gélatineuse : on chauffa et la coagulation de l'albumine fut plus complète, le liquide fut séparé par le filtre. L'électricité *voltaïque* ne produisait aucun effet sur ce liquide, et l'infusion de noix de galle n'y faisait aucun précipité.

Je répétai la première expérience en ajoutant au sérum trente gouttes d'une solution

de colle de poisson. Le liquide qui se sépara, après que l'albumine fut complètement coagulée par l'action de l'électricité, était abondamment précipité par l'infusion de noix de galle.

On peut conclure de ces expériences, que la gélatine n'existe pas dans le sérum du sang, et que la sérosité consiste en une combinaison d'albumine avec une grande quantité d'alcali; qui modifie l'action des réactifs que l'on employe ordinairement, mais qui est facilement séparée par la décomposition électrique.

Pour m'assurer si le fer existe dans le sérum du sang, on évapora une pinte de ce liquide à siccité, dans un creuset, et on le réduisit graduellement en charbon que l'on incinéra, et que l'on fit digérer dans l'acide muriatique, auquel on avait ajouté quelques gouttes d'acide nitrique; il resta quelques portions de charbon qui ne furent pas dissoutes. La solution fut saturée par l'ammoniaque qui occasionna un précipité abondant de sous-phosphate de chaux, accompagné seulement de quelques traces d'oxide de fer.

SECTION V.

Quelques expériences sur le caillot du sang.

Les belles recherches de M. Hatchett, sur la nature chimique des diverses variétés d'albumine coagulée, ont prouvé que cette albumine varie, mais fort peu dans ses propriétés, soit qu'on l'ait obtenue de la fibre musculaire lavée, du sang ou d'autres sources; mais que les proportions de matières salines et terreuses sont très-différentes dans les différentes variétés.

On savait aussi, par la dissertation que j'ai déjà publiée, que les cendres obtenues de l'incinération du charbon, qu'on obtient en distillant l'albumine ne contiennent pas des quantités appréciables de fer.

Pour rechercher l'existence du fer dans la matière colorante du sang, j'ai fait les expériences suivantes sur le caillot de ce fluide.

Deux pintes de sang furent recueillies dans des vaisseaux séparés. On laissa l'une se coaguler spontanément; on agita l'autre pendant une demi-heure avec un morceau de bois, non pour recueillir le coagulum, mais

pour diviser dans le sérum la plus grande partie de la matière colorante. Ces deux portions de matière colorante furent desséchées au bain-marie et des portions égales calcinées dans un creuset de platine , pour avoir le charbon que l'on incinéra ensuite. On fit digérer les cendres dans l'acide nitro-muriatique , et on satura la liqueur avec l'ammoniaque , pour précipiter le sous-phosphate de chaux et l'oxide de fer qui pourrait y exister.

Les précipités furent rassemblés , séchés et traités par l'acide acétique étendu , qui en opéra complètement la solution , à l'exception de quelques traces très-peu considérables. L'oxide rouge de fer resta : la quantité était la même dans les deux cas , et si petite , qu'elle échappa presque à l'observation.

Il est raisonnable de conclure que , si la matière colorante du sang était du fer , dans un état de combinaison , on devait trouver une plus grande proportion relative de ce métal , dans le premier coagulum que dans le second : ces expériences répétées un grand nombre de fois ont fait voir qu'il n'en est pas ainsi , et le résultat suivant paraît compléter l'évidence de ces preuves.

La matière colorante d'une pinte de sang

fut divisée par l'agitation dans le sérum, d'où elle se sépara graduellement; le coagulum ayant été enlevé après vingt-quatre heures, on décanta le sérum clair, et après avoir évaporé à siccité le résidu, on l'incinéra, et on examina la cendre, comme nous venons de le dire. Mais les traces d'oxide de fer furent aussi peu distinctes que dans les cas que nous venons de rapporter, quoique l'on eût employé une quantité considérable de matière colorante.

J'ai, à dessein, évité de rapporter les petits détails d'analyse qui excéderaient les limites de ce mémoire, mais qui sont nécessaires dans ces recherches: je dois particulièrement appuyer maintenant sur les principaux résultats que j'ai obtenus, et sur les conclusions générales qui en découlent.

SECTION VI.

Recherches sur la matière colorante du sang.

1°. Pour obtenir cette substance, j'ai principalement employé le sang veineux qui a été agité pendant sa coagulation: la fibrine se trouve enlevée par ce moyen, et la matière colorante est divisée dans le sérum, d'où elle

se dépose graduellement , étant peu soluble dans ce fluide ; en décantant le liquide surnageant , la matière colorante reste sous forme très-concentrée , que je ferai connaître quand j'aurai employé d'autres moyens de me la procurer ; mais comme j'ai trouvé que le sérum qu'elle retient ne change pas beaucoup l'action des divers réactifs sur le principe colorant , j'ai principalement adopté le premier moyen.

2°. Quand on regarde au microscope la matière colorante ainsi obtenue , elle paraît être formée de petits globules , comme *Lewenhoek* (1) l'a observé le premier. On décrit ordinairement ces globules comme solubles dans l'eau ; ce dont mes propres observations me portent à douter, et doute a été complètement justifié par les expériences du docteur *Young* , qu'il se propose de publier , et dont il m'a permis de faire usage.

3°. L'action de l'eau sur les globules rouges est de dissoudre leur matière colorante ; les globules eux-mêmes restent sans couleur , et d'après le docteur *Young* , flottent à la surface du liquide.

Cette solution aqueuse est d'une légère

(1) Haller, *Elem. physolog.* , tom. 1^{er}. , pag. 51.

couleur rouge, et se putréfie très-difficilement. Quand on la chauffe, elle reste sans altération à une température au-dessous de 190° à 200° Fahrenheit (87° à 93° centigr.): à une plus haute température, elle se trouble et dépose un sédiment d'un brun pâle; si on la jette alors sur un filtre, l'eau passe sans couleur, de sorte que la chaleur non-seulement détruit la couleur rouge, mais la rend insoluble dans l'eau.

L'alcool et l'éther sulfurique versés dans cette solution, la rendent aussi trouble; et quand on filtre ces mélanges, on obtient une liqueur incolore et transparente.

4°. La matière restée sur le filtre était insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther sulfurique; mais quand on la faisait digérer avec l'acide sulfurique ou l'acide muriatique étendus, une portion se dissolvait et donnait une solution brune. Je regarde cette portion soluble comme une modification de la matière colorante produite par l'action de la chaleur: le résidu insoluble jouit des propriétés de l'albumine.

5. *Action des acides sur la matière colorante.*

A. L'acide muriatique versé sur la matière colorante du sang en rend une portion à-peu-près insoluble et d'un brun clair ; une autre portion se dissout dans l'acide, et donne une solution cramoisi foncée, quand elle est vue par réflexion, et verte, quand on l'examine par la lumière transmise.

Cette solution reste transparente, et sa couleur ne souffre pas d'altération par une longue exposition à la lumière, soit au contact de l'air, soit en vaisseaux clos. A la température de l'ébullition, la couleur est aussi permanente.

L'infusion de noix de galle ne produit pas de changement dans cette solution muriatique, et sa couleur n'est pas altérée par les carbonates alcalins, même quand on les emploie en grand excès.

Elle devient rouge-brun par la sursaturation avec la potasse caustique, mais non avec la soude ou l'ammoniaque, principalement cette dernière, qui hausse le ton de couleur.

Quand on l'étend d'une grande quantité d'eau, sa couleur change, et la teinte verte

qu'elle présente toujours par transmission devient plus marquée.

En préparant cette solution , j'ai souvent employé le coagulum du sang coupé en morceaux , et que j'ai fait digérer avec parties égales d'acide muriatique et d'eau , à une température de 150° à 200° Fahrenheit (65° à 95° centigr.) Au bout de trois ou quatre heures , on décantait l'acide et on filtrait. La solution claire était en tout semblable à celle que nous avons décrite , quoiqu'avant la filtration elle parût d'une couleur brune foncée.

J'évaporai à siccité , au bain de sable , une portion de cette solution muriatique ; elle conserva sa couleur primitive , et laissa dans le vase une pellicule d'un rouge foncé : cette pellicule redissoute dans l'acide muriatique , reprit sa première teinte , mais la couleur de la solution aqueuse était plus brune que rouge.

B. L'acide sulfurique étendu de huit ou dix parties d'eau , forme un excellent dissolvant de la matière colorante du sang.

On peut l'employer plus concentrée , mais la couleur brillante de la solution est , dans ce cas , susceptible de s'altérer , et quand il est plus étendu d'eau , son action est lente et incertaine. On peut employer indifférem-

ment le dépôt de la matière colorante du sérum, ou le caillot de sang, pour former cette solution.

Quand on verse de l'acide sulfurique étendu sur la matière colorante, il la rend d'une belle couleur pourpre; et si on n'emploie pas la chaleur, l'acide décanté et filtré est sans couleur : de sorte que l'acide sulfurique étendu ne dissout pas à froid le principe colorant du sang.

On mit une partie de caillot du sang coupé en morceaux, dans un matras placé sur un bain de sable, avec environ trois parties d'acide sulfurique étendu. On garda le mélange pendant environ douze heures, à une température qui n'excédait pas 212° (100° centigr.,) et qui ne fut pas moindre de 100° (37° centigr.) On filtra au bout de vingt-quatre heures : l'acide avait une belle couleur lilas brillante, peu intense, et d'une couleur verte, quand on la voyait par la lumière transmise.

Cette solution est à-peu-près aussi transparente que celle dans l'acide muriatique. On en garda une portion pendant un mois, dans un vase ouvert, souvent exposé aux rayons directs du soleil, et elle n'éprouva qu'une très-légère altération.

Quand on l'étend de deux ou trois fois son volume d'eau, sa couleur lilas disparaît, et le mélange est seulement d'un vert brillant.

Quand on l'expose à la chaleur, la teinte change graduellement à mesure que l'acide se concentre par l'évaporation; et quand la liqueur est réduite à-peu-près à moitié de son volume, la couleur lilas est détruite.

Les solutions d'alcalis purs ou carbonatés, en excès, convertissent en rouge-brun la couleur de la solution dans l'acide sulfurique; mais en petite quantité, elles ne l'altèrent qu'en l'étendant.

C. L'acide nitrique, même très-étendu, détruit entièrement la matière colorante du sang.

Quelques gouttes de cet acide versées dans les dissolutions de la matière colorante dans l'acide sulfurique ou muriatique, font passer graduellement la couleur au brun, et une plus grande quantité produit immédiatement le même changement.

L'action que cet acide exerce sur la matière colorante, dans d'autres circonstances, est à-peu-près la même, et il tend toujours à la décomposer; de sorte que toutes les tentatives que j'ai faites pour me procurer une

solution rouge dans ce menstrue ont toujours été sans succès.

D. L'acide acétique dissout une quantité considérable de matière colorante du sang : la solution est d'un rouge-cerise foncé. Quand cette solution est étendue, ou qu'on en regarde une portion dans des tubes d'un quart de pouce de diamètre environ, elle paraît parfaitement verte par transmission. Sous les autres rapports, elle est à-peu-près semblable à la dissolution muriatique.

E. La solution de la matière colorante dans l'acide oxalique est d'un rouge plus brillant que celle dans l'acide acétique ; et avec l'acide tartarique, la couleur incline quelquefois à l'écarlate : toutes ces solutions présentent, dans un degré très-remarquable, la couleur verte dont j'ai déjà si souvent parlé.

6. *Action des alcalis sur le principe colorant du sang.*

Les alcalis caustiques et carbonatés forment des dissolutions de la matière colorante d'un rouge foncé, qui sont très-permanentes.

1°. Les solutions dans la potasse et son sous-carbonate, contiennent une très-grande quantité de principe colorant. Quand ces solutions

sont concentrées, l'intensité de la couleur est telle, que la liqueur paraît opaque ; mais vues en petites masses ou étendues d'eau, la couleur est alors d'un rouge brillant.

2°. La couleur de la dissolution dans la soude ou son sous-carbonate est plus cramoisie ; cette couleur est extrêmement brillante, quand la liqueur est concentrée.

3°. La dissolution dans l'ammoniaque approche plus de l'écarlate que celle où entrent les alcalis fixes.

4°. Quand on sursature ces dissolutions alcalines avec de l'acide muriatique, ou de l'acide sulfurique étendu, elles acquièrent une couleur à-peu-près semblable à celle des dissolutions de la matière colorante dans ces acides.

5°. L'acide nitrique ajouté en petites quantités ou en portion suffisante pour saturer l'alcali, hausse la couleur de ces trois composés : mais quand il est en léger excès, il donne une teinte orangée, qui passe promptement au jaune brillant.

6°. On peut concentrer les dissolutions alcalines presque à siccité, sans qu'elles perdent leur couleur rouge. Pendant l'évaporation de la solution ammoniacale, l'alcali se dé-

gage, et il reste une solution rouge-brune de la matière colorante dans l'eau.

Après avoir terminé l'étude des faits que je viens de décrire sur la matière colorante du sang, j'ai examiné jusqu'à quel point elle était susceptible d'entrer dans des combinaisons que peuvent former les autres variétés de matières colorantes.

Je vais détailler ces expériences dans l'ordre où je les ai faites.

1°. On jeta un peu d'alumine dans une solution concentrée de matière colorante du sang dans l'eau ; on laissa les matières en contact pendant vingt-quatre heures, pendant lesquelles on agita fréquemment le mélange. On la jeta sur un filtre, et on lava le résidu avec de l'eau distillée chaude.

La liqueur filtrée avait perdu la plus grande partie de sa couleur, et l'alumine avait pris une teinte rouge ; on la dessécha à une température de 70° à 80° (21° à 26° centigr.), elle devint alors d'une couleur brune.

2°. Deux cents grains d'alun furent dissous dans quatre onces mesures d'une dissolution de matière colorante, semblable à celle de l'expérience précédente. La couleur du composé était d'un rouge brillant ; on y versa de

l'ammoniaque liquide , et le précipité fut recueilli et desséché avec soin. Il était d'un rouge foncé , et après quelques jours d'exposition à la lumière , il devint à-peu-près brun.

D'après ces expériences , et d'autres , qu'il est inutile de rapporter , il paraît que l'alumine ne forme pas de composé permanent avec la matière colorante du sang : je fus donc conduit à essayer l'oxide d'étain.

3°. Cinquante grains de muriate d'étain cristallisé (préparé en faisant bouillir de la limaille d'étain avec de l'acide muriatique , et évaporant la liqueur) furent dissous dans quatre onces de dissolution de matière colorante , qui prit sur-le-champ une teinte pourpre et devint ensuite brune. On l'étendit de deux fois son volume d'eau , et on l'introduisit dans un vase bouché ; au bout de trois jours , on observa au fond du bocal une petite quantité d'une poudre d'un rouge brillant , formé de matière colorante et d'oxide d'étain. Une portion de ce composé gardé sous l'eau pendant plusieurs semaines , n'éprouva aucun changement de couleur ; mais quand on le dessécha en l'exposant à l'air , il perdit sa teinte brillante , et devint d'un rouge foncé.

A un composé de muriate d'étain et de matière colorante , semblable à celui que l'on avait employé dans l'expérience précédente , on ajouta une quantité de potasse suffisante pour décomposer le sel d'étain. On rassembla le précipité obtenu, et on le dessécha en l'exposant à l'air dans une chambre chaude. Il était d'un rouge foncé, et il n'éprouva aucune altération sensible par l'action de la lumière et de l'air pendant trois semaines.

4°. Sachant que le sur-tartrate de potasse exaltait la couleur du sang , j'essayai de former un composé de ce sel avec la matière colorante et l'oxide d'étain , pour imiter en quelque sorte le procédé dans lequel on emploie la cochenille , pour préparer la couleur écarlate ; mais quoiqu'il se formât un composé d'un rouge brillant , quand on le dessécha à une température modérée , sa couleur devint semblable à celle des autres combinaisons que j'ai décrites.

J'ai varié ces expériences de diverses manières , en appliquant quelquefois le sel d'étain, comme mordant, à la laine, à la toile, etc.; mais le brillant de la couleur ne fut jamais permanent.

5°. Ayant observé qu'une infusion de noix

de galle , ou une décoction d'écorce de chêne ne change pas la couleur du sang , je pensai que la solution de tannin pourrait me servir de mordant , comme on l'emploie souvent en teinture , pour fixer quelques couleurs rouges.

D'après cela , j'imprégnai un morceau de toile d'une décoction d'écorce de chêne , et je la passai sur une solution aqueuse de matière colorante du sang. Quand elle fut sèche , elle avait une couleur rouge foncée , à-peu-près semblable à celle obtenue sans mordant : cependant , quand on fit usage d'une dissolution alcaline de matière colorante , la couleur était semblable à celle du rouge de garance , et autant que j'ai pu m'en assurer , elle était permanente.

6°. On fit dissoudre du sur-acétate de plomb dans une solution de matière colorante du sang. Le composé avait une couleur rouge brillante : il ne s'y fit aucun changement spontané , et par l'addition d'un alcali , il se fit un précipité blanc , et le liquide reprit sa couleur primitive.

D'après ces expériences , et d'autres que je ne rapporte pas , et dans lesquelles j'ai essayé de combiner l'oxide de plomb avec la matière colorante du sang , il paraît qu'il n'y a pas d'affinité entre ces deux substances.

7. Les meilleurs mordans que j'aie découverts pour cette matière colorante, sont quelques dissolutions de mercure, et particulièrement le nitrate et le sublimé corrosif.

Dix grains de nitrate de mercure (préparé à chaud, et contenant l'oxide rouge) furent dissous dans deux onces d'une solution de matière colorante du sang. Au bout de quelques heures, il se déposa un composé rouge foncé, formé principalement d'oxide métallique combiné avec de la matière colorante et d'une petite portion d'albumine coagulée. Le liquide restant avait à-peu-près perdu sa couleur rouge.

Le nitrate de mercure contenant l'oxide noir, produit à-peu-près les mêmes effets, excepté que la couleur du composé est d'un rouge plus brillant.

Quand on verse du sublimé corrosif dans une dissolution de matière colorante, sa teinte s'éclaircit sur-le-champ, et elle devient légèrement trouble par un dépôt d'albumine. Si on la sépare immédiatement par le filtre, la liqueur qui passe dépose graduellement un précipité insoluble rouge foncé, ou pourpre, et si on la filtre de nouveau, le liquide qui passe est sans couleur; toute la matière colo-

rante étant retenue dans le composé qui reste sur le filtre.

En imprégnant des morceaux de drap d'une dissolution de nitrate de mercure ou de sublimé corrosif, et les passant ensuite sur une dissolution de matière colorante du sang, j'ai obtenu une couleur rouge permanente, inaltérable aux lavages par le savon : en employant une solution ammoniacale de matière colorante, on peut, avec le même mordant, teindre de la toile, et de la toile de coton.

J'ai été très-satisfait de ces expériences, par la séparation complète de la matière colorante de ces dissolutions, qui, après ces opérations, étaient parfaitement décolorées.

SECTION VII.

Quelques remarques sur les expériences précédentes.

D'après les expériences citées dans la seconde partie de ce Mémoire, il paraît que l'acide sulfurique fait éprouver au coagulum du chyle des changemens semblables à ceux que M. *Hatchett* a observés dans l'action de l'acide nitrique étendu sur le blanc d'œuf coagulé. Cependant, cette dernière substance

ne se convertit pas en gélatine par le moyen de l'acide sulfurique, tandis que, sous ce rapport, le coagulum du lait est semblable à celui du chyle : ces propriétés, ainsi que la plus facile solubilité du coagulum du chyle, dans les acides étendus que dans ces mêmes réactifs concentrés, établissent une grande analogie entre ces deux substances.

La saveur douce du chyle a naturellement suggéré l'idée qu'il contenait du sucre (1) ; mais je ne connais aucune expérience directe qui me démontre l'existence, et je ne suis entré dans aucun détail sur les recherches que j'ai été à même de faire sur ce sujet, me proposant de le rendre plus complet dans un autre tems.

Les expériences qui prouvent la non existence de la gélatine dans le sérum du sang, peuvent, je crois, être regardées comme décisives : elles démontrent que ce principe immédiat abondant des animaux, n'est pas simplement séparé du sang dans lequel on a supposé qu'il existait tout formé, mais que c'est un produit actuel de la *secrétion* (2).

(1) Sordyce on digestion, 2^e. édition, pag. 121.

(2) Il nous paraît qu'il s'est glissé ici quelque faute dans le texte du Mémoire ; car cette conclusion est

La proportion de fer que donnent par l'incinération quelques espèces de charbons animaux , est beaucoup moins considérable que l'on n'aurait dû s'y attendre, et les expériences de la cinquième section prouvent qu'il n'est pas plus abondant dans la matière colorante du sang que dans les autres substances que l'on a examinées , et que l'on peut en découvrir des traces dans le chyle qui est blanc , dans le sérum et dans le caillot lavé, ou la fibrine pure.

Les résultats auxquels je suis arrivé dans la première section de ce Mémoire , sont fortement appuyés par les faits , et coïncident avec l'opinion que le docteur *Wells* (1) a présentée à la Société , sur *la nature particu-*

entièrement contraire à ce que M. Brande cherche à prouver ; je crois qu'il doit y avoir : *mais que c'est un produit actuel de l'opération.*

Voici les propres expressions de M. Brande.

The experiments to prove the non existence of gelatine in the serum of blood , will , I thrust , be deemed sufficiently decisive : they shew than that abundant proximate principle of animals is not merely separated from the blood , in which it has been supposed to exist ready formed , but that it an actual product of secretion.

(*Note du traducteur.*)

(1) Phil. transact. , 1797.

lière du principe colorant du sang , et soutient les argumens qu'il en a tirés.

Il est , je crois , bien évident , par les propriétés chimiques de la matière colorante du sang , qu'elle est parfaitement exempte de fer ; et il paraît probable qu'elle peut devenir utile dans l'art de la teinture , comme nous l'avons employée , puisque , ni les alcalis , ni les acides (à l'exception de l'acide nitrique) n'en altèrent facilement la couleur. La promptitude avec laquelle la couleur de cette substance est enlevée de dessus les substances auxquelles on n'a pas appliqué de mordant , semble la rendre particulièrement propre à la teinture en toiles peintes. Je n'ai pas étendu ces expériences , et je n'ai pas tenté de les répéter sur une plus grande échelle , pour me mettre à même d'étendre les conclusions générales touchant la possibilité de l'appliquer avec avantage dans les arts : cela m'aurait engagé dans un champ trop vaste , et qui n'est pas assez immédiatement lié avec les objets dont s'occupe cette Société : ce sujet me paraît cependant très-important.

Il est très-remarquable que les teinturiers arméniens emploient le sang mêlé avec la garance , pour préparer les rouges les plus

fins et les plus durables (1), et que l'on a même trouvé que cette addition était nécessaire pour la solidité de la couleur (2). Ce fait peut être considéré comme démontrant la non existence du fer dans la matière colorante du sang, puisque les oxides de ce métal convertissent le rouge de garance en gris ou en noir.

Pendant que je m'occupais de l'examen de la matière colorante du sang, j'ai reçu de M. *William Monney*, chirurgien de l'hôpital général de Northampton, une portion du sang des menstrues, recueilli chez une femme affectée d'un prolapsus de l'utérus, et conséquemment libre de tout mélange avec d'autres sécrétions. Il avait les propriétés d'une solution concentrée de matière colorante du sang dans le sérum étendu, et me présenta une excellente occasion d'appuyer les principes que j'ai détaillés dans ce Mémoire. Quoique je n'aie pu y découvrir des traces de fer par les moyens analytiques ordinairement employés, il doit cependant y exister, et il y existe certainement des petites

(1) *Tooke's*, russian empire, tom. III, pag. 497.

(2) *Aikin's*, dictionary, art. *Teinture*; Phil. magazine, tom. XVIII.

quantités de ce métal, comme dans tous les autres fluides animaux que j'ai examinés : mais l'abondance de la matière colorante dans cette sécrétion ne doit pas y avoir apporté une quantité proportionnelle de fer, puisqu'il n'existe aucune liaison entr'eux. Nous avons fait observer que les solutions artificielles de matières colorantes du sang, présentent toutes une teinte verte quand on les regarde par réfraction ; cette propriété était extrêmement distincte dans le sang des menstrues (1).

Je crois que quelques-uns des faits qu'ont présentés les expériences ci-dessus détaillées, peuvent être de quelque utilité aux physiologistes : ils expliquent la reproduction rapide du sang parfait après de copieuses saignées, ce qui est inexplicable dans l'hypothèse où l'on regarde le fer comme principe colorant du sang, et pourront peut-être conduire à la solution de quelques phénomènes qui se rapportent aux fonctions de la respiration. Il

(1) Je n'ai pu découvrir de globules dans ce fluide ; et quoiqu'il s'y fut déterminé un léger degré de putréfaction, cependant les globules que l'on observe dans le sang ne doivent pas avoir été détruites par un si léger changement.

doit y avoir , je crois , peu de doute que la formation de la matière colorante du sang est liée avec la perte d'une portion d'hydrogène et de carbone de ce fluide , et que ses diverses teintes dépendent de quelques modifications de la matière animale , et non , comme quelques personnes l'avaient pensé , de différens états d'oxidation du fer , que l'on supposait y être contenu.

Nota. Nous croyons devoir rappeler ici que M. Vauquelin a publié dans le numéro de février 1812 de ce journal , une analyse du chyle de cheval faite sur une portion de ce fluide , obtenus dans un cas , par une ouverture faite vers le milieu du canal thorachique , et obtenu sur un autre sujet par la section des branches sous-lombaires.

LE T T R E

*De M. Chevreul à MM. les rédacteurs
des Annales de chimie.*

M E S S I E U R S ,

Vous venez d'imprimer dans le dernier numéro de vos Annales un Mémoire de M. Braconnot, dont l'objet principal est de prouver que les corps gras sont formés de deux principes, qui diffèrent sur-tout l'un de l'autre par la fusibilité. Ayant été conduit depuis longtems à ce résultat par les recherches que j'ai présentées à l'Institut, dans le cours des années 1813 et 1814, ces recherches n'ayant été insérées qu'en partie dans vos Annales, et le Mémoire de M. Braconnot n'étant accompagné d'aucune note qui assure ma priorité, je vous prie de vouloir bien publier cette réclamation.

Dans mon premier Mémoire sur les corps gras (1), j'ai décrit la *margarine*; je l'ai

(1) Lu à l'Institut le 5 juillet 1813, imprimé dans les Annales de chimie, et les Annales du Muséum d'histoire naturelle.

regardée comme le type d'un nouveau genre de substances grasses qui possèdent les propriétés caractéristiques des acides. Dans mon second Mémoire (1), j'ai démontré : 1°. que le savon de graisse de porc et de potasse contenait deux savons ; l'un formé de *margarine*, l'autre d'une substance analogue, que j'ai nommée *graisse fluide*, en attendant qu'elle fût mieux connue ; 2°. que la saponification de la graisse donnait, outre ces deux substances, *du principe doux des huiles et des principes odorant et colorant*. Dans le troisième mémoire, lu à l'Institut le 4 avril 1814 (c'est-à-dire, dix mois avant la lecture publique du travail de M. Braconnot (2)), j'ai recherché quelles étaient les causes de la saponification ; et ayant observé qu'elle avait lieu sans le contact du gaz oxygène,

(1) Lu à l'Institut le 2 novembre 1813, imprimé par extrait dans le Bulletin des sciences par la Société philomathique, année 1814, pag. 67, et en entier dans les Mémoires du Muséum d'histoire naturelle.

(2) Le Mémoire de ce chimiste a été lu à l'académie de Nancy le 9 février 1815. Mon troisième Mémoire a été imprimé par extrait dans le Bulletin des sciences par la Société philomathique, année 1814, pag. 109, et en entier dans les Mémoires du Muséum d'histoire naturelle.

sans la production d'acides acétique et carbonique, et que la margarine, la graisse fluide et le principe doux des huiles en étaient les produits les plus abondans, j'ai voulu savoir si ces corps étaient tous formés dans la graisse; j'ai, en conséquence, tenté l'analyse de cette dernière par l'alcool, et je suis arrivé à la résoudre en deux principes gras, dont la différence principale est dans la fusibilité. J'ai prouvé que ces substances n'avaient aucun caractère des graisses saponifiées; qu'elles avaient la plus grande analogie avec les graisses naturelles; qu'elles se saponifiaient en présentant les mêmes phénomènes, avec cette différence que les produits de leur saponification étaient dans un rapport différent pour chacune d'elles; j'ai dit que je ne les regardais pas comme des principes immédiats d'une pureté absolue, et j'ai ajouté qu'il faudrait en rechercher les types dans les graisses qui diffèrent le plus en fusibilité. Mon analyse de la graisse de porc est certainement fondamentale pour celle des corps gras en général: aussi m'a-t-elle conduit à entreprendre celles du beurre (1), des graisses

(1) Dans le beurre que j'ai analysé, j'ai trouvé, outre le fromage et les deux corps gras qui en font

d'homme , de femme , de mouton , de bœuf , etc. Les détails de ces analyses n'ont point été publiés ; mais les résultats en ont été annoncés à l'Institut le 19 septembre 1814, à la suite de la lecture de mon cinquième Mémoire , où j'ai exposé les propriétés distinctives des trois corps confondus sous le nom d'*adipocire* , et où j'ai fait connaître une troisième espèce de substance grasse douée de l'acidité.

Quant aux huiles végétales, je n'ai examiné que l'huile d'olive : j'ai retiré de son savon deux substances grasses acides, dont l'une est plus fusible que la margarine de grasse de porc , et dont l'autre m'a paru avoir tant d'analogie avec la grasse fluide du savon de cette dernière grasse , que j'ai dit, dans mon deuxième Mémoire , que ces rapports entre des corps si différens étaient sans doute dignes d'être remarqués ; qu'il n'était pas douteux qu'ils en feraient découvrir d'autres dans les matières qui leur avaient donné naissance. *J'ai séparé l'huile d'olive , par le froid et l'imbibition du papier , en deux*

la plus grande partie , un principe odorant très-remarquable , un principe colorant , et une quantité notable d'acide acétique,

substances différentes. J'ai entretenu la Société philomatique de ces recherches dans le courant de l'année dernière ; mais je ne les ai point imprimées en détail, par la raison que je voulais les constater sur des huiles d'olive dont la pureté me serait bien connue, et que je voulais avoir terminé mes travaux sur les corps gras d'origine animale. Cependant, dans le premier volume des *Éléments de Physiologie végétale et de Botanique*, de M. Mirbel, imprimé depuis plusieurs mois(1), on trouvera des vues générales sur la composition des principes immédiats des végétaux, où je considère la plupart des huiles comme étant formées de plusieurs principes gras et de principes odorant et colorant.

En terminant cette lettre, je vous annoncerai les conclusions auxquelles j'ai été conduit par des travaux qui ne tarderont pas à être publiés. 1°. J'ai reconnu que la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, le protoxide de plomb, l'oxide de zinc faisaient éprouver à la graisse de porc les mêmes changemens que ceux qu'elle éprouve de la part

(1) La publication des deux volumes qui composent cet ouvrage devait avoir lieu au commencement d'avril, mais elle a été retardée par les circonstances politiques.

de la potasse; 2°. j'ai déterminé le poids de graisse qu'une quantité donnée de potasse peut saponifier; 3°. j'ai déterminé la capacité de saturation de la margarine et de la graisse fluide; et les analogies que j'avais fait observer précédemment entre ces substances et les acides, entre les savons et les sels, se trouvent pleinement confirmées par ces expériences; 4°. j'ai trouvé la raison pour laquelle on employe, dans la fabrication du savon, des lessives alcalines de plus en plus fortes; 5°. j'ai analysé les produits formés à différentes époques pendant la saponification faite en grand, et je puis expliquer les phénomènes principaux que présente cette opération. J'explique en même tems les raisons qui ont fait croire que l'air favorisait la saponification, et la manière dont un sous-carbonate agit sur les corps gras non saponifiés. 6°. Après avoir fait l'analyse du beurre de vache, des graisses d'homme, de femme, de bœuf, de mouton et de jaguar, j'ai fait celle de leurs savons à base de potasse et de soude; et si j'ai observé quelque différence entre les principes gras de ces graisses, je puis assurer qu'elles ont cependant les plus grands rapports: elles donnent toutes du principe doux, une graisse

fluide, et une matière nacrée dont la margarine présente, à la vérité, quelque différence d'avec celle de la graisse de porc. Des expériences très-précises me mettent à même de déterminer la quantité de savon et de matière soluble dans l'eau que la plupart de ces graisses peuvent donner, et me conduisent à établir que l'art du savonnier consiste à convertir, par les alcalis, des corps gras en acides huileux, et ces acides en combinaisons, qui, comme les sels, sont assujéties à des proportions définies; que cette conversion peut s'opérer avec la quantité d'alcali strictement nécessaire pour neutraliser les acides huileux que les corps gras mis en expérience sont susceptibles de donner; mais qu'alors il faut employer l'intermède d'un corps, pour déterminer le savon à se séparer du liquide où il a été produit. Enfin, j'ai commencé des expériences pour reconnaître la proportion des élémens qui composent les corps gras et les résultats de leur saponification.

E. C.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis.

SECOND MÉMOIRE.

Examen chimique du savon de graisse de porc et de potasse.

PAR M. CHEVREUL.

Présenté à la 1^{re}. classe de l'Institut, le 2 novembre 1813.

1. Le 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 était 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 font l'objet de deux Mémoires que je soumettrai successivement au jugement de la classe.

§. 1^{er}.

De la préparation et de la saponification de la graisse.

2. Après avoir séparé la graisse des membranes qui l'enveloppent, 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 grammes de

graisse dans un matras de quatre litres de capacité, qui était à moitié rempli d'eau. De cette manière, la graisse présentait à ce liquide une grande surface. Elle fut tenue pendant dix heures à une température voisine de l'ébullition. Le lavage filtré était trouble; il laissa, après avoir été évaporé, un résidu roussâtre très-alkalin, et dont la saveur avait quelque chose d'aigre 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. Pour cela, je mis dans un matras un 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 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 tems en tems: la graisse finit par se dissoudre complètement dans l'alkali. A cette époque, il se dégagèa 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'était séparé spontanément du savon.

§. II.

Examen du liquide qui s'était 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 connaître que la proportion de potasse employée avait été plus que suffisante pour la saponification. Ce liquide ne déposa que quelques flocons pendant sa neutralisation ; conséquemment il ne contenait 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 atômes 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 fût 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 spontanément du savon contenait : 1°. *du*

carbonate de potasse avec un grand excès de base. Il est difficile de dire si l'acide carbonique provenait de la décomposition de la graisse, ou s'il existait déjà dans la potasse avant la saponification ;

2°. *Un peu d'acide acétique ;*

3°. *Un principe aromatique ;*

4°. *Du principe doux des huiles.*

§. III.

Examen du savon.

5. Il fut dissous en totalité par l'eau bouillante : par le refroidissement, il se déposa une gelée qui, d'abord, était demi-transparente, mais qui devint opaque à mesure que ses molécules, en se rapprochant, chassèrent l'eau qui était 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 avait observé que le dépôt était d'autant plus abondant, que les liqueurs étaient abandonnées à leur réaction spontanée pen-

dant plus de tems. A la dixième, il n'y eut que des atômes de matière nacrée de précipités.

6. La liqueur d'où cette matière avait été séparée fut concentrée, et ensuite décomposée à chaud par l'acide tartarique parfaitement pur. La graisse qui était unie à la potasse, 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 contenait la potasse du savon à l'état de tartrate acidule.

ARTICLE I^{er}.

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

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

8. *Produit de la distillation.* Il contenait de l'acide acétique, du principe aromatique et un peu de principe doux. Je le mêlai avec la baryte: 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 avait 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, et le principe doux fut dissous. Ce principe était légèrement coloré en jaune ; il retenait, à ce qu'il m'a paru, un peu de tartrate neutre de potasse. Je ne serais pas éloigné de penser qu'il était coloré par une matière étrangère : je me fonde sur ce que j'ai décoloré presque complètement du principe doux, qui avait été préparé avec de la litharge et de l'huile d'olive, en le traitant par l'eau de chaux à une chaleur douce et longtemps prolongée. Cette opération, loin de lui avoir fait perdre de sa saveur sucrée, l'avait, au contraire, rendue plus agréable.

ARTICLE II.

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

10. Elle était légèrement colorée en jaune ; elle se fondait entre le 15 et le 16° centig. ;

elle pesait 120 grammes : je la fondis et je la versai dans un ballon qui contenait 72 grammes de potasse dissous dans 480 gr. d'eau. La température des matières, qui était de 30°, s'éleva de 3°, et la saponification eut lieu très-promptement : après vingt-quatre heures, le savon s'était 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 tems que des atômes de matière nacrée ; la liqueur filtrée, concentrée et étendue d'eau, n'en donna pas davantage. Présument que la quantité d'alcali que j'avais employée pouvait 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 pesait 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 contenait la plus grande partie de l'alcali excédant à 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'était 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 était en partie fluide à 6° centig. : cela me fit soupçonner que ce produit retenait encore de la margarine, qu'il serait possible d'en séparer, au moyen d'une quantité d'alcali inférieure à celle que j'avais employée (11). En conséquence, je ne mis avec la graisse que 15 grammes de potasse dissous dans 420 grammes d'eau; mais ayant reconnu que l'alcali n'était 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 provenant 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'éva-

poration 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 avait ajouté les *gouttelettes* d'apparence huileuse ; la solution alcoolique qui en provint laissa , après son évaporation , un résidu coloré qui rougissait fortement le tournesol et qui avait 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 était très-soluble dans l'alcool ; l'eau qu'on ajoutait à la solution , en affaiblissant l'action que les principes qu'elle pouvait dissoudre exerçaient sur les autres , y faisait un léger trouble ; cette combinaison , très-soluble dans la potasse , formait avec cet alcali une sorte de savon coloré qui était très-amer. Un savon analogue m'a paru se produire lorsqu'on faisait bouillir la combinaison avec un peu de carbonate de baryte ou de chaux ; ces bases , en saturant l'acide , faisaient 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'aurais désiré le faire, parce que j'é crois avoir observé dans l'analyse de plusieurs résines, des composés de corps gras, de principes colorans et d'acide, assez semblables à celui que je viens de décrire. Quelques-uns d'entre eux avaient la propriété de précipiter la gélatine.

ARTICLE III.

Examen de la graisse fluide.

14. Elle avait une odeur et une saveur rance; sa pesanteur spécifique, à la température de 19° centig., était de 0.898, celle de l'eau étant 1,000 : elle se congelait entre le 7 et le 5° en aiguilles blanches. Tant qu'elle était liquide, elle avait 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'était pas dans ce cas, et si, en la présentant à l'eau dans un grand état

de division, je ne parviendrais pas à lui enlever du principe colorant; 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); 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 était légèrement laiteuse ; je la fis bouillir avec du carbonate de baryte, 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 contenait un atôme de baryte, 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 mettait pas hors de tout doute ; car la graisse qui avait été séparée de l'alcool était très-sensiblement colorée. Il me parut alors que si je combinais le principe colorant et la graisse fluide à une même

(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,

base, je pourrais 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 baryte.

16. Je mis de l'eau dans une capsule, j'y ajoutai 2 parties de carbonate de baryte et 1 de graisse fluide; je fis chauffer: quoique la température ne fût pas à 100°, il y eut une ébullition qui était due à de l'acide carbonique. La graisse perdit de sa liquidité; elle s'épaissit et se prit en masse visqueuse jaunâtre: je délayai le tout dans l'eau, et je 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 contenait un peu de baryte et de l'acide acétique, ainsi qu'un principe colorant jaune et un peu de graisse, qui étaient semblables aux corps obtenus dans l'expérience précédente (15).

17. La matière qui avait 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 baryte : 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 était légèrement coloré; quant à la matière qui n'avait pas été dissoute par l'alcool bouillant, c'était une combinaison de *graisse fluide* et de baryte retenant beaucoup de carbonate; elle était colorée en jaune.

18. Il suit de ce qui précède, 1°. que quand on fait chauffer de la *graisse fluide* avec du carbonate de baryte, il y a dégagement d'acide carbonique et combinaison de la *graisse fluide* avec la baryte; 2°. 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 atôme de savon neutre; 3°. que le principe colorant jaunese 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 baryte était blanc; lorsqu'on le chauffait dans l'alcool, il se ramollissait et conservait sa blancheur; il s'y dissolvait un peu. Par le refroidissement, la solution se troublait et en laissait déposer la plus grande partie; elle ne changeait pas la teinture de tournesol, même quand elle était

bouillante. Les acides sulfurique, tartarique, acétique, etc., séparèrent de ce savon une graisse incolore. Pour obtenir celle-ci à l'état de pureté, il fallait 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, et qui avait 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 degageant une odeur d'huile empyreumatique. Le résidu était légèrement brun; il pesait 0^s.565 : c'était du carbonate de baryte retenant un atôme de charbon. On le combina à l'acide sulfurique, et on obtint 0^s.670 de sulfate, qui représente 0^s.449 de baryte; par conséquent le savon était composé de

Graisse fluide.	77.55	. . .	100
Baryte	22.45	. . .	28.95(1)
	<u>100.00</u>	. . .	<u>128.95</u>

(1) Plusieurs expériences postérieures a celle-ci, m'ont donné :

Graisse fluide.	100
Baryte	26.97.

21. Cette connaissance acquise, je mis 4 gr. de ce savon dans 50 d'eau, qui tenait 0^g.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 baryte. Je versai le tout sur un filtre; l'eau qui passa était limpide, elle ne contenait pas un atôme d'acide sulfurique: cependant elle rougissait très-légèrement le tournesol; elle tenait un atôme de graisse fluide: le résidu de son évaporation donna 0^g.01 de cendre blanche, qui ne faisait pas d'effervescence avec l'acide sulfurique, et qui ne s'y dissolvait 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 baryte, lavé et chauffé au rouge, pesait 1^g.29; conséquemment il était resté 0^g.033 de baryte en combinaison avec la graisse, et cela parce que l'acide sulfurique employé avait été en trop petite quantité. L'alcool ayant laissé déposer une matière blanche, qui était une combinaison de graisse et de baryte, 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

incoloré ; ensuite elle bouillit , se colora et dégagea une huile citrine, puis un peu d'huile brune, et des gaz acide carbonique et hydrogène carburé. Il ne resta dans la cornue qu'un atôme de charbon , qui contenait de la baryte : les produits liquides étaient très-acides , ils furent lavés à l'eau bouillante. Le lavage fut distillé ; le produit contenait de l'acide acétique ; le résidu précipitait légèrement l'acétate de plomb : il m'a paru contenir un peu d'acide sébacique. On ne trouva pas un atôme de soufre dans tous ces produits.

23. La graisse fluide qui avait été séparée de la baryte différait , à plusieurs égards , de celle qu'on avait obtenue en distillant l'alcool qui avait bouilli sur le savon de baryte (17) ; exposé pendant douze heures dans une capsule , elle se recouvrit de grumeaux mous. Quand elle eut été filtrée, elle était 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 rougissaient le tournesol avec une grande force : elles ne devaient pas cette propriété à un corps étranger ;

car celle qui avait été obtenue à l'aide de l'acide sulfurique ne pouvait retenir de ce dernier en combinaison, puisqu'elle n'avait pas donné de soufre dans les produits de sa distillation, et que tout l'acide sulfurique qu'on avait mis en expérience avait été retrouvé dans le sulfate de baryte; la seconde, qui avait été, dans l'origine, séparée de la potasse par l'acide tartarique, était dans le même cas, car elle avait été chauffée sur le carbonate de baryte, qui est décomposé par l'acide tartarique; ensuite elle avait été dissoute avec beaucoup de savon de baryte: or, comme celui-ci est décomposé par l'acide tartarique, il est évident que s'il y en eût eu un excès dans l'alcool, il aurait été bientôt neutralisé par la baryte d'une certaine quantité de savon, et aurait mis une quantité correspondante de graisse fluide en liberté. *Il suit delà que la graisse fluide a, comme la margarine, la propriété de rougir le tournesol.*

25. La graisse fluide me paraît être susceptible de former deux combinaisons avec la potasse: la première, au *minimum* d'alcali, est gélatineuse et insoluble dans l'eau; la seconde s'y dissout, mais il m'a semblé qu'elle se décomposait en potasse et en com-

binaison au *minimum* d'alcali , lorsqu'on l'étendait 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 dissous dans 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 510 part. d'eau. Ce savon est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il est décomposé par les acides, même par le carbonique, quand il est dissous dans l'eau.

27. Pour préparer le sur-savon, je mis 100 parties de graisse fluide avec 400 d'eau, qui tenait 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

(1) Cette potasse contenait environ 18.5 de potasse 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.

délayai dans 1000 parties d'eau. La gelée ne fut pas dissoute; mais il ne se sépara pas un atôme de graisse fluide. La liqueur était alcaline au goût et aux réactifs. Je l'abandonnai à elle-même pendant quelque tems; 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 était-elle fort laiteuse: enfin, on obtint une masse gélatineuse insoluble dans l'eau, mais qui s'y délayait 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 avait été décomposé par un acide faible: 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 paraît 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 tems, 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 avait été préparé avec la graisse fluide obtenue du savon de baryte. Il ne se produisit qu'un léger trouble au moment du mélange; mais au bout de plusieurs mois, il s'était déposé une assez grande quantité de sur-savon. La liqueur fut filtrée: le sur-savon était insoluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool; la solution rougissait fortement le tournesol. Traité par l'acide muriatique, il donna de la potasse, et une graisse fluide absolument incolore qui était limpide comme de l'eau à 12°, et concrète à 10. La liqueur d'où le sur-savon avait été séparé, était un peu laiteuse, quoiqu'elle eût filtré très-lentement; elle contenait une quantité notable d'alcali, et très-peu de matière grasse, comparativement à celle qui s'était déposée à l'état de sur-savon; elle fut neutralisée par l'acide muriatique, on obtint des gouttelettes d'une huile jaune qui restait 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 serait pas impossible que la dernière eût été enlevée au papier à filtrer), il faut

conclure, ou quelles faisaient parties constituantes de la graisse fluide qui s'était combinée à la baryte (17), ou que la graisse fluide combinée à la potasse avait 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 le tournesol, parce que le sur-savon lui enlève son alcali; mais si l'on ajoute de l'eau, la couleur bleue reparait. Il faut donc que l'alcali que cette matière colorante, avait perdu, s'y recombine de nouveau. Comme la couleur bleue reparait 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 à se procurer de la graisse fluide, car l'analyse du savon de graisse ~~de porc est une~~

des plus longues que je connaisse : 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 avait été saponifiée, avait 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 baryte; 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 nacréée, 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 saponifie 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°. de margarine; 2°. de graisse fluide; 3°. d'une huile volatile; 4°. 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 paraissent essentiellement constituer le savon de graisse. L'eau-mère qui reste après la saponification,

contient : 1°. *du principe doux des huiles* ; 2°. *des atômes d'acide acétique* ; 3°. *du principe colorant orangé*.

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

33. Lorsqu'on le délaye 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 tems , 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.

34. 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 tems 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°. 12, retint de cette substance; mais en la traitant par le carbonate de baryte (16 et 17), il est possible qu'on ait séparé la dernière qui forme avec la baryte une combinaison peu soluble.

35. 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 concevais difficilement comment un savon dont la base paraissait avoir été saturée d'un corps gras , avait 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 combinai-

(1) En supposant toutefois que l'alcali qui excède la composition du sur-savon , ait eu le tems 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

sons qui se forment sont insolubles dans l'eau ; mais comme elles s'y délayent 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.

36. 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.

faibles, peuvent nettoyer une étoffe, sans saponifier la graisse dont elle est imprégnée ; je reviendrai sur ce sujet dans un Mémoire particulier.

EXPERIENCES

*Pour déterminer la quantité d'oxygène
dans les oxides de cérium (1) ;*

PAR M. W. HISINGER.

Traduit par A. M. TORDEUX.

Comme tous les efforts faits jusqu'à présent pour réduire l'oxide de cérium à l'état métallique, n'ont pas atteint leur but, les chimistes ne peuvent déterminer la quantité d'oxygène que les oxides de ce métal contiennent, en le dissolvant directement dans les acides. J'ai en conséquence eu recours à la méthode indiquée par M. Berzelius, dans ses dissertations sur les proportions chimiques dans lesquelles les corps se combinent, particulièrement pour déterminer la proportion d'oxygène dans les bases, par la quantité de ce principe contenu dans le poids de l'acide avec lequel une portion donnée de ces bases s'unit.

(1) Voy. Annals of philosophy, novembre 1814.

De l'acide muriatique fut saturé par une longue ébullition avec de l'oxide de cérium purifié avec soin. La plus grande partie de l'oxide fut dissoute dans l'acide. La solution fut évaporée à siccité, afin de décomposer tout le sel insoluble qu'elle contenait. Il fut alors dissous dans l'eau, et ainsi séparé de l'oxide surabondant. On versa dans la dissolution du nitrate d'argent, jusqu'à ce qu'elle cessât de précipiter; le précipité fut séparé au moyen d'un filtre pesé exactement. Il fut lavé et fondu par la chaleur d'une lampe, dans une petite capsule de verre. Son poids, en y ajoutant 0^s.018 qui restaient sur le filtre, montait à 1^s.819.

La dissolution fut délayée avec de l'eau et débarrassée de l'argent au moyen de l'acide muriatique; l'oxide de cérium fut alors précipité par le carbonate d'ammoniaque. Ce précipité chauffé au rouge dans un vaisseau couvert pour en chasser l'alcali, pesait 0^s.684.

Maintenant, puisque 100 parties de muriate d'argent fondu contiennent 19.05 d'acide muriatique, et que 0.684 parties d'oxide de cérium se combinent avec une quantité d'acide muriatique, qui forme 1.819 parties de muriate d'argent, il suit que 684 parties d'oxide de cerium se combinent avec 346.5

d'acide muriatique. En conséquence, le muriate de cérium est composé de

Acide muriatique.	53.624	100
Oxide de cérium.	66.376	197.5
	<u>100.000</u>	<u>297.5</u>

Mais comme 100 d'acide muriatique sont saturés par une quantité de base contenant 29.45 d'oxigène, il résulte que 100 parties de cet oxide consistent en

Métal.	85.088	100
Oxigène.	14.912	17.41
	<u>100.000</u>	<u>117.41</u>

Outre cela, comme d'après les lois établies dans la dissertation de Berzelius, ci-dessus rapportée, un oxidule, pour être converti en oxide, se combine ou avec la moitié de la quantité d'oxigène qu'il contient déjà, ou avec une quantité égale, il est évident que le péroxide de cérium doit être composé de 100 parties de métal combiné avec 26.115, ou avec 34.82 parties d'oxigène.

Les analyses du carbonate semblent prouver que le péroxide de cérium contient $1 \frac{1}{2}$ fois autant d'oxigène uni à la même quantité de métal, que le protoxide.

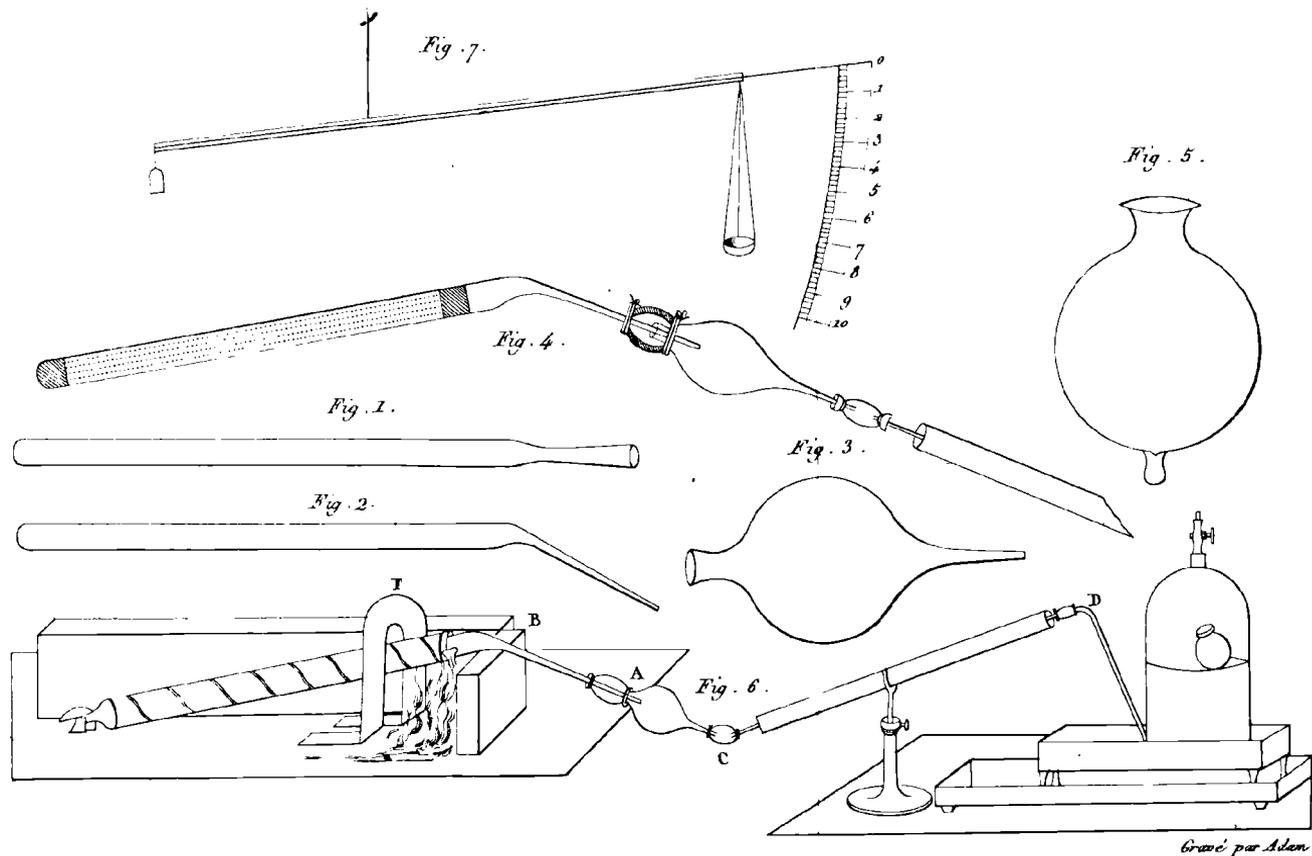
Dans les *Afhandl. i fysik kemi och mineralogic*, 3 D, sid. 287, j'ai donné une analyse des oxides de cérium unis à l'acide carbonique ; et j'ai trouvé que le proto-carbonate, qui lorsqu'on le décompose dans une cornue, donne des indications évidentes qu'il contient de l'eau, laisse 57.9 parties de protoxide pur. Les expériences de Berzelius paraissent montrer que l'acide carbonique neutralise une quantité de base contenant la moitié autant d'oxigène qu'il en existe dans l'acide, et que l'eau combinée chimiquement contient de même une quantité d'oxigène qui est multiple de celle contenue dans l'acide. Si nous reconnaissons la composition du proto-carbonate de cérium, d'après ces principes, il est clair que les 42.1 parties séparées par la chaleur, doivent consister en 23 parties d'acide carbonique et 19 parties d'eau ; 57.9 de protoxide contiennent 8.63 parties d'oxigène, et 23 parties d'acide carbonique (admettant qu'il contient 73 d'oxigène pour 100) en contiennent 16.19, tandis que 19.1 parties d'eau contiennent 16.85 d'oxigène. Ces deux quantités (abstraction faite de la petite anomalie) sont chacune double de la quantité d'oxigène dans le protoxide. Maintenant il est évident que l'ano-

malie ne peut occasionner aucune difficulté, puisqu'elle se trouve dans les limites des erreurs de l'analyse elle-même.

J'ai trouvé le per-carbonate composé de 63.83 parties d'oxide et de 56 17 parties d'acide carbonique. Cette quantité d'acide contient 26.50 d'oxigène, dont une moitié = 13.25 doit exister dans les 63.83 parties d'oxide. D'après cela, cette portion d'oxide contient 50.58 parties de métal; mais $50.58 : 13.25 :: 100 : 26.195$. Maintenant 17.41, ou la quantité d'oxigène combiné avec 100 de métal dans le protoxide, multiplié par $1 \frac{1}{2} = 26.115$.

Nous ne pouvons certainement pas nous attendre à une plus grande coïncidence entre le calcul et l'expérience. Par conséquent le péroxide de cérium doit être composé de

Métal.	79.29	100.000
Oxigène.	20.71	26.115
	<hr/>	<hr/>
	100.000	126.115



ANNALES DE CHIMIE.

31 *Mai* 1815.

RECHERCHES CHIMIQUES

*Sur les corps gras, et particulièrement
sur leurs combinaisons avec les
alcalis.*

TROISIÈME MÉMOIRE

*De la saponification de la graisse de porc,
et de sa composition;*

PAR M. CHEVREUL.

Présenté à l'Institut le 4 avril 1814.

1. J'ai démontré que quand on saponi-
fait la graisse de porc par la potasse, on
obtenait premièrement, une masse savon-
neuse formée de margarine, de graisse fluide,

Tome XCIV.

8

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 connaissance 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.

§. 1^{er}.

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 , n'ayant prouvé qu'un alcool qui n'avait aucune action sur les réactifs colorés , pouvait contenir de l'acide acétique , quoiqu'il eût été rectifié sur la magnésie et la baryte , et qu'il leur en eût cédé une quantité notable , je soupçon-

naï que l'acide acétique obtenu du savon (1) pouvait provenir de la potasse à l'alcool, dont on s'était servi pour saponifier la graisse. Afin de savoir si ce soupçon était 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 baryte donna un centigramme d'acétate sec. La même graisse saponifiée par la même quantité de potasse à l'alcool, donna 0^s 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, provenait de la potasse à l'alcool (2); quand à l'autre partie, si elle n'était pas un produit de la saponification, elle existait 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

(1) Voy. 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.

avec 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^e.5 de graisse fondue. Quand cette substance eût 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 était remplie de mercure. J'exposai la première devant la porte d'un fourneau allumé, pendant 50 heures; j'agitai les matières de tems en tems, 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 contenait la potasse une mesure d'acide muriatique concentré qui était un peu plus que

suffisante pour neutraliser l'alcali ; il se dégag^a 30 centimètres cubes de gaz acide carbonique. Ayant ainsi reconnu la quantité de cet acide contenue dans la potasse qui avait servie à la saponification ; je fis passer l'eau-mère du savon dans une cloche plus grande que celle qui le contenait , parce que je craignais que celle-ci ne fût trop petite pour recevoir tout l'acide carbonique qui pouvait avoir été produit. Cela étant fait , je décomposai le savon par une mesure d'acide muriatique égale à celle qui avait 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'était 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 avait les propriétés de l'azote, car il était 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 oxygène 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 grammes de graisse qui avait été tenue quelque tems en fusion; je renversai la cloche dans un bain de mercure. Je fis bouillir ensuite 250 gr. d'eau : quand il y en eut environ 100 gr. 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 contenait la graisse. Les matières furent exposées entre deux fourneaux allumés pendant trois jours. La graisse devint d'abord opaque et gélatineuse; elle ressemblait à de

l'huile d'olive congelée. La masse gélatineuse augmenta peu-à-peu, et en même tems perdit de son opacité. Pendant l'acte de la combinaison, il ne se dégageda que quelques bulles de gaz. Quand l'opération parut achevée, on abandonna les matières à elles-mêmes. Au bout de quinze jours, il s'était formé des cristaux étoilés dans la masse gélatineuse; le nombre en augmenta peu-à-peu dans une proportion si grande que le savon semblait en être entièrement formé: ces cristaux étaient 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°. que la saponification a lieu sans le contact du gaz oxigène; 2°. que la matière nacrée peut se séparer

(1) J'ai observé qu'ils étaient redissous par le savon, lorsque la température de l'atmosphère augmentait, et qu'ils reparaissaient lorsque la température s'abaissait.

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°. que le gaz azote qui se dégage, lorsque la potasse réagit sur la graisse, paraît accidentel, puisque dans la seconde expérience, où l'on avait pris plus de précaution que dans la première, pour expulser tout l'air des corps mis en contact, on a obtenu une quantité de gaz qui était 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 paraissait avoir été séparé de l'oxygène, on en pourrait 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 serait-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, donnerait des indications plus satisfaisantes.

ARTICLE I^{er}.

Examen de la graisse de porc.

6. Elle est blanche ; l'odeur en est très-faible, 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 centigrades, 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 guère soluble dans l'alcool ; car 100 grammes de ce liquide, d'une densité de 0.816, n'ont pu dissoudre que 2^g.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 était assez légère, n'était pas sensiblement changée.

10. 21^g.5 de graisse qui avaient été aussi bien privés d'eau qu'il est possible, par une fusion prolongée, furent saponifiés par 13 grammes 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 48 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 avait été formé. Quand la graisse se fut figée, on décanta la partie aqueuse qui contenait le principe doux et beaucoup de muriate de potasse; on lava ensuite la graisse saponifiée, en la tenant quelque tems fondue dans l'eau distillée. Cette graisse, bien sèche, ne pesait plus que 20^g.55. Les 21^g.5 de graisse avaient donc perdu par la saponification 0^g.95 de matière soluble dans l'eau. 100 grammes de graisse auraient donc perdu 4^g.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 connaissons. 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 (1). 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 (2). Cette décomposition explique pourquoi le savon qui est fait avec peu d'eau (3) 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.

(1) En supposant toutefois que la masse des matières ne soit pas trop considérable, pour qu'on ne puisse facilement mettre toutes les parties de la graisse en contact avec l'alcali.

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

(3) Tel est celui qu'on forme avec 100 parties de graisse, et 60 parties de potasse dissoutes dans 100 part. d'eau.

ARTICLE II.

Examen de la graisse de porc saponifiée.

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

12. A 50° elle était parfaitement limpide ; un thermomètre qu'on y plongeait 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 saponifiée.

14. La graisse saponifiée est extrêmement

soluble dans l'alcool ; car 100 parties de ce dernier en ont dissout 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 51.5°, 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 ultérieures pour savoir, s'il serait 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 faudrait 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. A la vérité , ce fait quoiqu'étonnant , ne serait pas sans exemple ; mais ce qu'on ne pourrait concevoir , ce serait 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 salifiables. 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 faudrait nécessairement , si ces corps

existaient dans la graisse, que le principe flox fût doué de l'alcalinité au plus haut degré : ce qui est bien loin d'exister, puisque ce principe paraît plutôt susceptible de s'unir aux bases salifiables qu'aux acides. Quoi qu'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 les 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'avait pas été dissoute, se figea en une seule masse : au bout de 24 heures, je versai sur un filtre la liqueur, et les aiguilles légères qu'elle tenait 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 quatorze lavages.

19. *Lavages alcooliques refroidis et filtrés.*
Chacun deux fut concentré par la distillation aux sept huitièmes de son volume ; l'alcool qui passa dans le récipient ne se troublait pas, quand on le mêlait avec l'eau, et n'avait pas sensiblement d'odeur étrangère à celle qui lui est propre. Le résidu de la distillation contenait de l'alcool, et une substance huileuse liquide qui ressemblait 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 était rance, et qui rougissait le tournesol fut séparée ; elle ne pesait que 0^s.4 : j'ignore si elle était toute formée dans la graisse, ou si elle provenait d'une altération que cette substance avait éprouvée pendant le cours de l'analyse.

(b). La liqueur d'où la graisse avait été séparée était légèrement trouble, quoiqu'elle eût été filtrée plusieurs fois ; elle fut concentrée ; elle avait une odeur et une saveur nauséabonde que je ne puis comparer qu'à celle de la bile. Quand elle fut réduite, on la filtra, et on sépara l'atôme de graisse qui

là rendait 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 était la cause de ces propriétés*. Ce principe existerait-il dans la bile ? Le résidu de l'évaporation ne pesait que 0^o 05 ; il était coloré en jaune , il n'était ni acide ni alcalin ; sa saveur était piquante et salée , il était soluble dans l'eau et l'alcool. Il ne contenait pas un atôme de principe doux. Il laissa une cendre formée de muriate et de carbonate de soude et d'atôme de carbonate de chaux et d'oxide de fer. Le carbonate de soude provenait, je crois, de l'actate de cette base.

20. *Graisse qui s'était déposée des lavages alcooliques par le refroidissement*. Un thermomètre plongé dans celle qui s'était déposée des treize premiers lavages, et qui avait 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 for-

mée d'une substance huileuse, fluide à la température ordinaire, et d'une substance grasse moins fusible. Dans l'introduction de mon analyse des feuilles du pastel, j'ai dit, que les dissolvans qui exercent leur action sur des principes immédiats végétaux qui sont en combinaison, n'opéraient presque jamais de séparation exacte, quand il n'y avait 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 avait extraites étaient 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^s.5 d'une matière fluide à 18°. La partie qui filtra, pesait 12^s.6; elle était 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 eut été séparée de cette dernière, elle me parut se

figer à 7°. Je crois que dans cet état, elle ne retenait que très-peu de la substance grasse peu fusible; 2°. les graisses qui s'étaient déposées de l'alcool bouillant, et dont j'ai parlé n°. 21, furent réunies et traitées par l'alcool, de la même manière que la graisse naturelle (18). Un thermomètre plongé dans la graisse qui avait subi ce traitement, et qui avait 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 plongeait, après l'avoir fait fondre à 45°, s'arrêtait à 36°, et remontait à 38° par l'agitation.

22. Si je démontre maintenant que les deux substances que je viens de reconnaître, 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 observerait certainement une plus grande différence entre ces deux termes, si on les avait obtenues 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, ont dissous 3^s.2 de *substance huileuse*, et seulement 1^s.8 de *substance grasse*. La première solution déposa de l'huile par le refroidissement ; la seconde de petites aiguilles soyeuses : aucune des dissolutions n'avait 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^s.6 de substance grasse ; et d'une autre part , la même quantité de substance huileuse , par 7^s.5 de potasse à l'alcool dissous dans 50 grammes d'eau : la première substance se saponifia moins promptement que la seconde. Les eaux-mères des deux savons furent distillées avec l'acide tartarique. On ne trouva pas d'acide acétique dans les produits de la distillation : les résidus contenaient du principe doux. Celui qui provenait du savon de substance huileuse en contenait , à la simple vue , quatre à cinq fois autant que celui qui provenait 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^o à zéro ; le second ne déposa que des atômes de matière nacrée : après un mois , on filtra. Le savon de substance grasse laissa sur le filtre 5^s.85 de matière nacrée ; l'autre savon n'en laissa qu'une quantité inappréciable. Les liqueurs

filtrées furent de nouveau mises dans un lieu frais, 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 cinquième 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 pouvaient plus donner de matières nacrées. On trouva que le savon de substance grasse avait laissé sur le filtre 1^{rs}.65 de matière nacrée; ce qui, joint à la première quantité, donne 7^{rs}.50, tandis que le savon de substance huileuse n'en avait donné que 2^{rs}.9.

27. Les deux savons ne donnant plus de matière nacrée, furent décomposés par l'acide tartarique. Le savon de substance grasse donna 3^{rs}.55 de matière huileuse, et le savon de substance huileuse en donna 9^{rs}.5 environ. Les deux matières huileuses avaient sensiblement les mêmes propriétés, si ce n'est que la seconde avait une couleur jaune un peu plus prononcée que la première.

Elles étaient parfaitement fluides à 10° ; à 6° elles étaient opaques, mais encore fluides ; à 5° elles avaient perdu sensiblement de leur fluidité ; à 3° elles étaient molles, et à zéro tout-à-fait solides. Les liqueurs aqueuses, provenant des savons décomposés, contenaient du *principe odorant*, et du *principe colorant jaune amer*.

28. 8^s.60 d'huile provenant du savon de substance huileuse (13) furent mis avec 1^s.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^s.3 de potasse. La solution fut étendue de 5 litres d'eau ; elle déposa pendant quinze jours 0^s.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 , était 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^s.55 d'huile provenant du savon de substance grasse (27), saponifiés comme la précédente, se comportèrent à très-peu près de la même manière. Il fallut 0^s.7 de potasse pour les dissoudre complètement : on obtint de ce savon, 1^o. 0^s.04 de matière nacrée; 2^o. une seconde matière nacrée, pesant 0^s.15 : elle était formée d'une huile incolore fluide à 12°; 3^o. 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 éprouvait 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 avaient été obtenus à l'état de pureté, ils se fussent 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'avais 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, étaient dans une proportion assez considérable; en second lieu, que la margarine et la graisse fluide pouvaient 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'é mets, qu'en faisant l'analyse d'un grand nombre de graisses, et en recherchant sur-tout 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 faudrait connaître la proportion des principes immédiats de la graisse, et cette connaissance suppose nécessairement la possibilité de les isoler sans perte, et aussi complètement qu'on le ferait, s'ils étaient de nature inorganique; en second lieu, il faudrait avoir déterminé la proportion de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène qui les constituent; enfin, les mêmes déterminations devraient avoir été faites sur la graisse saponifiée, et sur chacun des produits de la saponification en particulier. Or, si dans l'état actuel des

connaissances, 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 paraissent 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

(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 n'admette la décomposition de l'eau, ce qui est hors de toute probabilité, ou que l'on ne reconnaisse dans la suite la fixation de ce liquide dans le principe doux.

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'éléments 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 sur-tout la margarine, la graisse fluide, et même le principe doux (1), des

(1) Car Scheèle 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 gélati-
« neuse. » (Traduction française, tom. II, pag. 192.)

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'ensuit 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 combustibles 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 la substance 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 changeraient constamment en fibrine, en albumine, 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.*

DÉMONSTRATION

De la relation découverte par Mariotte, entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une même température ;

PAR M. AMPÈRE.

Lu à l'Institut, le 24 janvier 1814.

L'ensemble des phénomènes que présentent les corps, conduit bientôt le physicien qui en recherche les causes, à cette conséquence aujourd'hui généralement admise, que les particules dont ils sont composés, de quelque nature qu'elles soient, ne sont nulle part en contact, et que les distances et les positions respectives de ces particules ne peuvent par conséquent être déterminées que par l'équilibre des forces auxquelles elles sont soumises.

Dans l'état actuel de nos connaissances, et en faisant abstraction des forces qui pro-

duisent les phénomènes de l'électricité et de l'aimant, et qui sont encore trop peu connues pour qu'on en puisse lier par des lois générales, les effets à ceux des autres forces de la nature, la distance et la position respective des particules des corps sont déterminées par trois espèces de forces : la pression qu'ils supportent, la répulsion entre leurs particules, produite par le calorique, et les forces attractives et répulsives propres à chacune de ces particules, qui dépendent de leur nature et impriment des qualités diverses aux corps d'espèces différentes.

L'attraction qui préside aux mouvemens des corps célestes appartient à cette troisième espèce de forces, soit que toutes celles qui s'y rapportent, et qui produisent les phénomènes de la cohésion, de la réfraction, de l'ascension des liquides dans les tubes capillaires, de la polarisation de la lumière, et de l'affinité chimique, n'en soient que de simples modifications, comme l'ont pensé plusieurs physiciens célèbres, soit que les particules des différentes substances matérielles soient douées de forces différentes dont l'expression analytique contienne toujours un terme, en raison directe des masses, qui ne diminue, à mesure que la distance

augmente, qu'en raison inverse du carré de cette distance; tandis que les autres termes de la même expression, dont la valeur est d'abord beaucoup plus grande, décroissent avec une telle rapidité qu'ils deviennent sensiblement nuls à toute distance mesurable, et sur-tout à celle où s'attirent les planètes.

Dans l'une et l'autre hypothèse, les forces propres aux particules de la matière dépendent, pour les très-petites distances, et de ces distances elles-mêmes, et de la nature particulière de chaque corps; les fonctions qui les représentent, et qui peuvent être très-différentes dans les différentes espèces de matière, nous sont absolument inconnues: les explications qu'on a tenté de donner des effets de ces forces, n'ont eu aucune base solide, jusqu'à ce qu'on ait démontré que ces effets sont indépendans de la forme des fonctions, par lesquelles les forces sont représentées, pourvu qu'elles décroissent assez rapidement pour devenir sensiblement nulles à toute distance finie. Mais depuis que cette propriété des attractions et des répulsions moléculaires a été reconnue pour une de ces lois générales de la nature, dont la découverte ramène à un seul principe, une foule de faits jusqu'alors

isolés , et que les heureuses applications qu'on en a faites à des phénomènes longtems inexplicables , en ont mis la certitude hors de toute atteinte : on a possédé un nouveau moyen d'appliquer le calcul aux sciences physiques , et on a pu concevoir l'espérance d'y soumettre un jour tous les phénomènes de la nature.

J'ai assayé de faire quelques nouvelles applications d'un principe si fécond en conséquences. Celle que je vais exposer à pour objet de démontrer que la relation découverte par Mariotté entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une température constante , est une suite nécessaire de ce principe ; mais je dois d'abord entrer dans quelques détails , relativement à ce que les données de l'expérience , et les conséquences qui s'en déduisent immédiatement , nous apprennent sur la nature des forces auxquelles sont soumises les particules des gaz.

Tant que les corps restent dans l'état solide , la distance et la position respective de leurs particules , déterminées sans doute par les forces attractives et répulsives propres à ces particules , ne dépendent que très-peu de la pression qu'ils supportent , et de l'ac-

tion du calorique dont ils sont pénétrés ; puisque ces dernières forces , lorsqu'elles varient , n'apportent que de légers changemens dans leur volume. On voit néanmoins par les altérations qu'éprouve ce volume , lorsqu'on fait varier la température , que la répulsion produite par le calorique concourt avec les forces propres aux particules pour produire l'équilibre qui en détermine les distances respectives.

L'action du calorique et celle de la pression deviennent tout autrement importantes , quand les corps passent à l'état de liquides ou de gaz : sans la première , ils resteraient solides ; sans la seconde , leurs particules une fois désunies par le calorique , s'écartant rapidement les unes des autres , sans que rien pût limiter leur expansion , ne pourraient plus exister que dans un quatrième état aussi fugitif que les trois autres sont permanens , quand les causes qui les ont produits persistent , celui dans lequel la nature nous offre le calorique rayonnant et la lumière.

Mais dans l'état liquide , les distances des particules étant sensiblement les mêmes que dans l'état solide , les forces qui leur sont propres continuent d'agir , quoiqu'avec moins d'énergie , et l'équilibre s'établit entre

ces forces, celle du calorique et la pression.

Dans l'état de gaz au contraire, M. le comte Laplace a fait voir que la distance à laquelle se trouvent les particules est plus grande que celle où leurs forces propres cessent d'avoir une action appréciable. L'équilibre qui détermine cette distance n'a donc plus lieu sensiblement qu'entre deux forces: la pression et la répulsion produite par le calorique. On voit en effet que cet équilibre subsiste, et que la distance reste précisément la même, lorsqu'au lieu de s'établir entre des particules de même nature, l'équilibre s'établit entre des particules hétérogènes que leurs forces propres tendent à unir avec une très-grande énergie. Pour mettre dans tout son jour l'expérience qui démontre que ces forces n'ont aucune influence sur la distance respective des particules des gaz, on peut concevoir qu'on mêle, sous une même pression, et à la même température, un même gaz, de l'oxygène par exemple, avec des gaz dont les particules ont pour les siennes des attractions moléculaires très-différentes, tels que l'hydrogène, l'azote, le chlore, et celles des combinaisons gazeuses des corps com-

Combustibles avec l'hydrogène ou l'oxygène qui ne se combinent pas spontanément avec ce dernier gaz ; car si la combinaison avait lieu lors du mélange , on ne pourrait connaître le nombre des particules composées qui se formeraient , tandis que lorsqu'il n'y a pas combinaison , ce nombre est nécessairement le même avant et après le mélange. Si l'attraction moléculaire influait sur la distance des particules , cette distance ne serait plus la même quand les gaz mêlés à l'oxygène seraient différens , et le volume total changerait avec cette distance ; il devrait y avoir une condensation d'autant plus grande que l'attraction moléculaire serait plus forte , ainsi qu'il arrive à l'égard des liquides dont le volume , lorsqu'on les mêle , diminue d'autant plus qu'ils ont plus de tendance à s'unir. Cet effet n'ayant pas lieu , et le mélange des gaz qui ne se combinent pas spontanément se faisant toujours sans aucun changement de volume , il s'ensuit nécessairement que les forces propres à leurs particules n'ont plus , à la distance où elles se trouvent , d'action susceptible d'altérer en aucune manière la distance où les retient l'équilibre qui s'établit entre la pression et la répulsion due à l'action du calorique.

La recherche des causes qui produisent la combinaison spontanée de certains gaz serait étrangère à l'objet de ce Mémoire; j'aurai peut-être occasion d'en parler ailleurs : je me bornerai, quant à présent, à déduire la relation découverte par Mariotte entre le volume d'un gaz et la pression qu'il supporte, d'un principe qui me semble résulter immédiatement de l'expérience que je viens de citer, savoir : que les particules sont dans tous les gaz à une distance suffisante pour que les forces qui leur sont propres n'aient plus aucune influence sur leurs distances mutuelles. Il s'ensuit que quoique la répulsion produite par le calorique décroisse assez rapidement pour devenir insensible à toute distance finie, elle décroît cependant beaucoup moins rapidement que l'attraction moléculaire, puisqu'à la distance dont nous venons de parler, l'attraction moléculaire est déjà sensiblement nulle, et que dans la machine pneumatique, cette distance peut être augmentée indéfiniment sans que le récipient cesse d'être uniformément rempli de gaz, ce qui suppose que la répulsion qui en écarte les particules continue d'agir, quelque grande que devienne la distance relativement à celle où se trouvent ces par-

ticules sous la pression atmosphérique, et à plus forte raison à celle où l'attraction moléculaire cesse d'avoir une valeur appréciable. Pour me servir d'une comparaison familière aux géomètres, si la répulsion produite par le calorique tend, à mesure que la distance augmente, vers un infiniment petit du premier ordre, l'attraction moléculaire tend en même tems vers un infiniment petit d'un ordre supérieur.

C'est d'après cette considération qu'à la distance où les molécules sont dans les gaz, on peut regarder, ainsi que je l'ai fait dans ce Mémoire, la répulsion due à l'action du calorique comme faisant seule équilibre à la pression sans le concours d'aucune force dépendante de la nature des particules, et qu'on peut cependant limiter les intégrales relatives aux effets de cette répulsion, en supposant qu'elle s'évanouisse à toutes les distances finies, ce qui rend les résultats du calcul indépendans de la fonction qui l'exprime.

Quand un thermomètre est en contact avec un corps, le calorique passe du corps dans le thermomètre, ou du thermomètre dans le corps, tant que la répulsion dont nous venons de parler n'est pas égale de

part et d'autre, et la hauteur du liquide dans l'instrument ne peut manquer de varier. Cette hauteur ne sera donc stationnaire que quand la répulsion du calorique de l'instrument sera égale à celle du corps; et par conséquent, tout restant le même relativement à l'instrument, s'il marque la même température, lorsqu'il est en contact avec un autre corps, la répulsion produite par le calorique de celui-ci sera encore égale à la répulsion du calorique du thermomètre, lorsqu'il marque cette température, c'est-à-dire, à la répulsion due à l'action du calorique du premier corps : ensorte que d'après la manière même dont on mesure ce qu'on appelle la température, le calorique de tous les corps exerce la même répulsion lorsqu'ils sont à la même température, et que la seule chose qui dépende de la nature particulière de ces corps, c'est la différence des quantités absolues de calorique qu'ils exigent pour que cette répulsion soit la même : c'est en cela que consiste uniquement leur différence de capacité. Considérons maintenant un gaz renfermé dans un vase dont les parois ne soient pas susceptibles de l'absorber, ou en soient déjà saturées, la température du gaz et du vase

étant la même, la répulsion produite par le calorique s'exercera entre les parois du vase et les particules du gaz, de la même manière qu'entre ces particules. Elle se propagera donc jusqu'à une distance qui, quoique très-petite, surpassera indéfiniment la distance entre une paroi et les particules les plus voisines, et cette dernière distance sera plus grande que celle où les forces attractives et répulsives propres aux molécules pourraient avoir une action sensible. Sans cette dernière condition, les parois s'uniraient aux particules qu'elles en seraient les plus proches, comme les particules des corps solides ou liquides sont unies entre elles; et il faudrait dire de la nouvelle paroi formée par cette réunion, tout ce que nous allons dire d'une paroi qui ne tend point à absorber le gaz, ou qui en est saturée. Concevons que le vase ait une ouverture fermée par un plan mobile, tel que la surface d'un piston, ou celle d'un liquide dans lequel cette ouverture serait plongée. La répulsion que produira le calorique entre ce plan et une des particules du gaz, sera indépendante de la nature de cette particule, et de celle de la matière du plan; en faisant attention à la petitesse des distances où la

répulsion agit, et en supposant à l'ouverture une grandeur finie, on verra aisément que la répulsion entre une particule et le plan mobile, ne diffère point de celle qui aurait lieu, si ce plan s'étendait de tous côtés à l'infini, si ce n'est pour un nombre infiniment petit de particules placées près de ses bords, et qu'il est inutile de considérer, lorsqu'on cherche la pression totale exercée par le gaz sur ce plan. Cette répulsion dépendra donc uniquement de la température, et de la distance entre la particule et le plan. Prenons à volonté dans ce plan deux lignes perpendiculaires entre elles pour axes des x et des y ; la troisième coordonnée z représentera la distance à laquelle se trouveront placées toutes les particules du gaz renfermées dans le petit parallépipède rectangle $dx dy dz$; et la répulsion entre chacune d'elles et le plan mobile sera par conséquent une fonction de z , et de la température que je nommerai t . Soit cette fonction représentée par $\phi(t, z)$, et n le nombre des particules du gaz qui dans l'état de compression où il se trouve actuellement, rempliraient un volume égal à l'unité, celui des particules comprises dans l'espace $dx dy dz$, sera $n dx dy dz$; et comme la

répulsion entre chacune d'elles et le plan mobile est $\phi(t, z)$, le plan supportera de leur part une pression égale à $n\phi(t, z) dx dy dz$. Il ne s'agira donc plus, pour avoir la somme des pressions qu'il supporte, qu'à intégrer cette expression dans les limites convenables, et en y considérant n et t comme des constantes. Ces limites sont évidemment pour x et y le contour même du plan mobile, et pour z il faudra prendre l'intégrale, depuis 0 jusqu'à $\frac{r}{0}$, parce que la distance du plan aux particules qui en sont le plus proches est sensiblement nulle, relativement à la distance où l'action répulsive cesse d'être appréciable, et que cette distance ne fait cependant qu'une partie extrêmement petite du diamètre du vase.

On aura donc d'abord :

$$n \int dz \phi(t, z) \int y dx,$$

y étant limité dans l'intégration du facteur dy , au contour du plan mobile; en y limitant de même x , $\int y dx$ sera la surface de ce plan que je nommerai H , et qui sera une constante relativement à la troisième intégration, on aura donc :

$$nH \int dz \phi(t, z).$$

Or, l'intégrale définie $\int dz \phi(t, z)$, prise par rapport à z seul, et depuis $z = 0$ jusqu'à $z = \frac{1}{0}$, est une simple fonction de t , qu'on peut représenter par $F(t)$; la somme des pressions supportées par le plan mobile, dont la surface est H , sera donc égale à $nHF(t)$; et lorsque la température et l'état de compression du gaz seront constans, elle sera simplement proportionnelle à H ; en sorte que sur une portion du plan mobile égale à l'unité, elle aura pour valeur $nF(t)$; mais quand on supposera la surface H et la température constantes, cette même pression sera proportionnelle à n , c'est-à-dire, au nombre des particules du gaz contenues dans l'espace pris pour unité de volume, ou ce qui revient au même, en raison inverse du volume auquel le gaz est réduit par la pression qu'il supporte actuellement, conformément à la loi découverte par Mariotte.

Les deux principes donnés par l'expérience qui servent de base à la démonstration précédente, savoir: que la répulsion produite par le calorique, quoiqu'inappréciable à toute distance finie, s'étend néanmoins à des distances incomparablement plus grandes

que celles des particules des gaz, et que cependant à ces dernières distances, les forces attractives ou répulsives propres aux particules sont déjà sensiblement nulles, conduisent aussi à prouver par le seul raisonnement que la pression exercée par un gaz sur un plan mobile placé à l'ouverture du vase où il est renfermé, de manière à l'empêcher d'en sortir, est, à température égale, proportionnelle au nombre des particules du gaz contenues dans un volume déterminé, le volume par exemple qu'on a choisi pour unité.

Il suffit pour cela de considérer un cylindre qui ait pour base la partie de ce plan comprise dans l'ouverture, et pour hauteur la distance où la répulsion n'est plus sensible; en concevant ce cylindre composé d'une infinité de tranches parallèles à sa base, toutes les particules d'une même tranche exerçant la même répulsion sur le plan mobile, la répulsion totale qu'il supportera sera composée d'autant de termes qu'il y aura de tranches, et chacun de ces termes aura pour valeur la répulsion produite par une particule de la tranche correspondante, multipliée par le nombre des particules contenues dans cette tranche. Or, quand on comprime le

gaz, le nombre des particules comprises dans chaque tranche augmente dans le même rapport que celui des particules qui rempliraient un volume donné, tandis que pour chaque particule d'une même tranche, la distance au plan mobile, et par conséquent la répulsion ne change point; dès-lors tous les termes de la répulsion totale, et cette répulsion elle-même sont augmentés dans le rapport du nombre des particules comprises dans un volume donné. Ce qui est précisément la relation découverte par Mariotte.

EXPÉRIENCES

Pour déterminer la proportion dans laquelle le bismuth s'unit au soufre et à l'oxigène (1).

PAR M. P. LAGERHIELM.

Traduit par M. A. TORDEUX.

1. Avec le soufre.

On fit bouillir de l'eau régale sur du bismuth du commerce. La dissolution étant saturée d'ammoniaque et mêlée avec un peu de prussiate de potasse, donna un précipité de bleu de Prusse, indiquant la présence du fer. Le bismuth fut purifié par la méthode suivante.

La dissolution ayant été précipitée par l'eau, le précipité fut édulcoré et séché à l'étuve. On mêla sept parties de cette masse sèche avec une partie de poudre de charbon de bois, et cinq parties de flux noir.

(1) *Voy. Annals of philosophy, novembre 1814.*

Tome XCIV.

Ce mélange fut mis dans un grand creuset, et exposé à une chaleur rouge pendant un quart-d'heure, donna $\frac{3}{14}$ de métal pur.

Le soufre qu'on employa dans les expériences suivantes était, ou du soufre en canon purifié par la distillation, ou du soufre natif. Il fut chauffé avant chaque expérience, quelquefois jusque près du point de sa fusion, et quelquefois bien fondu pour favoriser davantage les points de contact avec le métal.

Dans un vase de verre sec, pesant 2^e.979, on mit 10^e.00 de métal réduit en poudre fine, et un excès de soufre. Le vase fut chauffé avec une lampe à esprit-de-vin jusqu'à ce que le mélange détonnât; la chaleur devint par conséquent si forte que la masse rougit sur-le-champ. Le vase de verre fut alors exposé à une chaleur rouge pour chasser tout excès de soufre qui aurait pu rester.

Refroidi, il pesait.	15.2266
Mais le poids du vase était de. .	2.9790
	<hr/>
	12.2476

D'après cela 10 grammes de métal s'étaient combinés avec 2.2476 de soufre.

Pour empêcher l'oxidation du bismuth

dans cette opération, le col du ballon de verre était fort long et mince. La couleur du soufre qui se sublima me fit voir qu'il n'emportait aucune partie de bismuth avec lui. Je ne pus répéter les autres expériences dans de pareils vases ; c'est pourquoi j'ai choisi de petites cornues avec un bec long et étroit, et je mettais le soufre dans le fond de leur capacité. Plusieurs de mes expériences manquèrent, parce que les cornues n'étaient point capables de supporter l'élévation subite de la température occasionnée par la combinaison spontanée du mélange qu'elles contenaient.

Dix grammes du métal furent mis dans une petite cornue, et mêlés avec une quantité suffisante de soufre.

La cornue, après avoir été exposée à une chaleur rouge, pesait . . . 31.8075

Soustrayant le poids du vase. . . 19.5800

Il reste pour le poids du sulfure de bismuth formé. 12.2275

La différence entre cette expérience et la précédente est considérable ; mais j'ai trouvé qu'un poids de 50 grammes qui a servi à peser la cornue était de 0.0245 trop léger.

Cette différence doit être ajoutée à notre résultat, ce qui le ramène à 12.2520.

D'autres expériences, faites de la même manière, ont donné les résultats suivans :

12.2065

12.2230

12.2465

Ces résultats diffèrent entre eux dans les secondes décimales. Nous devons différer d'apprécier celui qui s'approche le plus de la vérité, jusqu'à ce que nous ayons déterminé la quantité d'oxygène avec laquelle le bismuth se combine. De petites différences dans nos expériences sont inévitables ; mais malgré cela, il est en notre pouvoir de déterminer de quel côté se trouve la vérité.

2. Avec l'oxygène.

Dans un vase de verre sec et propre, pesant 37^s.1775, on mit 8.5045 parties de métal qui avait été traité à chaud par l'acide nitrique. On fit évaporer le tout à siccité, afin que le métal pût être bien oxidé, le vase fut alors chauffé au rouge, et pesait 46.6500.

D'après cela, le poids du verre.	=	37.1775
du métal.	=	8.5045
de l'oxygène.	=	0.9680
		<hr/>
		46.6500

mais 8.5045; 0.9680::10; 1.1382; par conséquent, dans cette expérience, 100 parties de métal se combinent avec 11.382 d'oxygène. La principale partie avait une couleur jaune (comme celle de la gomme gutte), mais on y apercevait quelques stries rouges; et lorsqu'on la regardait dans une position particulière, elle paraissait rouge comme la rouille de fer. Cela peut provenir d'une portion de fer contenu dans l'acide dont on s'était servi, et qui était rendu visible par la grande quantité d'acide employé pour le traitement. L'expérience étant répétée, 100 parties de métal se combinèrent avec 11.275 d'oxygène. Toute la masse, comme dans la première expérience, étant tenue dans une position particulière, avait une couleur rouge de brique. L'acide employé était pur, et conséquemment ne pouvait communiquer de fer à l'oxide; la masse fut exposée à une chaleur rouge plus forte que dans la précédente expérience. Cette circonstance en même tems que la pureté de l'acide employé, peut rendre compte de la plus petite quantité d'oxygène, par cent, que l'on a trouvé se combiner avec le métal.

Les expériences faites de cette manière ne sont sujettes à aucune perte. Comme la se-

conde paraît mériter plus de confiance , nous considérerons la quantité d'oxigène qui s'unit à 100 parties de bismuth , comme étant 11.275.

3. *Avec le soufre et l'oxigène.*

Dans une capsule de verre, pesant 31.882, furent mis 10 parties de bismuth métallique qu'on chauffa avec l'acide sulfurique, jusqu'à le réduire en une masse grise. Elle fut arrosée avec de l'acide nitrique, afin de convertir le tout en sulfate de bismuth. Le traitement fût continué jusqu'à ce que la masse entière fût devenue blanche, et alors la capsule fut exposée à une forte chaleur, de façon que l'acide sulfurique expulsé ne pût se condenser dans l'ouverture du vase. La masse étant refroidie, tirait au gris, et pesait, compris le vase, 48.337 : ainsi nous voyons que 10 parties de métal avaient augmenté en poids de 6.455 ; de cette augmentation, 1.1275 était de l'oxigène, et 5.327 de l'acide sulfurique. Maintenant, cette quantité d'acide sulfurique contient 3.1946 d'oxigène ; mais ce nombre n'est pas multiple de l'oxigène contenu dans le métal par un nombre entier. Cette circonstance, conjoint-

tement avec la couleur, me fit soupçonner que le métal n'avait pas été tout oxidé. D'après cela, on ajouta de l'acide nitrique, ce qui produisit des vapeurs rutilantes. Le tout ayant été chauffé pendant quelque tems, et évaporé à siccité, fut exposé à une faible chaleur rouge, et prit une couleur blanche de neige, à l'exception d'un ou deux flocons de couleur jaune (1). Le poids était alors de 48.664, ce qui fait que l'addition est 6.782; elle consiste en

Oxigène de l'oxide.	1.128
Acide sulfurique.	5.654

Maintenant, cette portion d'acide contient 3.3907 d'ox.; car $100:59.97::5.654:3.3907$, et $\frac{3.3907}{3} = 1.1302$, nombre qui surpasse la quantité d'oxigène contenu dans l'oxide, seulement de 0.002. Il est certain que le sel était du sulfate pur de bismuth, car il était d'un blanc de neige; pendant l'exposition à la chaleur rouge, il se dégagait de l'acide

(1) Probablement oxide pur : le manque d'oxigène dans la première opération avait occasionné la formation d'un peu de sulfite, mais l'acide nitrique ajouté le convertit en sulfate; peut-être se développe-t-il un peu d'oxide par la chaleur rouge.

sulfurique, et la masse était bien homogène dans sa couleur et dans sa texture. La différence qu'il y a entre la température nécessaire pour chasser l'excès d'acide et celle qui décompose ce sel, est si grande qu'il n'y a aucune difficulté pour faire cette expérience avec exactitude. Il est évident qu'il faut exposer le col du matras à la même température que le matras lui-même, afin d'empêcher la condensation de l'acide sulfurique.

Les lois d'après lesquelles les corps se combinent et se séparent l'un de l'autre, sont invariables; néanmoins il est impossible de s'attendre que les résultats des diverses expériences s'accordent parfaitement entre eux; la vision elle-même est sujette à des méprises. L'expérience qui paraît s'approcher le plus de la vérité, est la saturation¹ du métal avec l'oxigène. En conséquence, j'adopte que 100 parties de métal se changent en 167.71 parties de sulfate de bismuth. Ce sel est composé comme il suit :

Base: ,	{	Bismuth. .	59.627	
		Oxigene. .	6.726	66.353
Acide .	{	Soufre. . .	13.469	
		Oxigène. ,	20.178	33.647
				100.000

Dans ce sel il existe 10 parties de métal et 2.259 parties de soufre : dans les expériences précédentes, la plus grande quantité de soufre combiné avec 10 parties de bismuth, était 2.252. Cela s'approche extrêmement de la vérité.

Résultats.

Oxide de bismuth composé de.....	{	Métal. .	89.663	100.000
		Oxigène.	10.157	11.28
			<hr/>	
			100.000	

Sulfate de bismuth.	{	Base. .	66.355	100.000
		Acide. .	53.647	50.71
			<hr/>	
			100.000	

Sulfure de bismuth.	{	Métal. .	81.619	100.00
		Soufre. .	18.581	22.52
			<hr/>	
			100.000	

 SUITE

Des Expériences pour déterminer les proportions définies dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinés (1);

PAR M. J. BERZELIUS.

1. *Analyse de l'acide citrique.* Je commencerai par l'acide citrique, parce que sa composition est la plus simple de tous les oxides ternaires. 10 parties de citrate de plomb fortement séché et décomposé par l'acide sulfurique, ont produit 8.9546 parties de sulfate de plomb, équivalant à 6.582 d'oxide de plomb : il suit delà que le citrate de plomb est composé de

Acide citrique. . . .	34.18	100
Oxide de plomb. . . .	65.82	190

Ces 190 parties d'oxide de plomb contien-

(1) *Annals of philos.*, tom. XXVI.

nent 13.588 parties d'oxigène. Dans les analyses faites par la combustion, je n'ai trouvé que 187 ou 188 parties d'oxide de plomb combinées avec 100 d'acide. Le citrate de plomb retient l'humidité très-fortement, ce qui fait que l'analyse fixe toujours la base trop bas. Comme cette analyse est l'une des premières que j'aie faites, je n'avais pas alors trouvé la méthode de sécher les substances échauffées dans un bain de sable, et exposées au vide.

J'ai fait un grand nombre d'expériences sur l'acide citrique, parce que cet acide et l'acide tartarique ont été pour moi une espèce d'exercice qui me préparait à ce genre d'expériences. Une partie de ces tentatives n'a pas eu de succès, parce que je n'avais pas alors la pratique nécessaire dans cette analyse. Parmi les expériences qui ont eu du succès, l'une a donné pour résultat de l'analyse d'une partie de citrate de plomb (lequel sur 100 parties a laissé pour résidu de sa combustion 64.956 d'oxide de plomb, dans lequel il y avait par conséquent 35.044 d'acide sur 100), 0.1145 d'eau et 0.503 d'acide carbonique en état de gaz ; à quoi il faut ajouter 0.03 d'acide carbonique retenu par l'alcali, ce qui porte l'acide carbonique

à 0.533 : il suit delà que l'acide citrique contient sur 100 :

Hydrogène.	3.800
Carbone.	41.369
Oxigène.	54.831
	<hr/>
	100.000.

Nous avons vu que la capacité de saturation de cet oxide est 13.585 ; mais $13.585 \times 4 = 54.34$. Cela nous fait voir que l'acide citrique doit contenir quatre fois autant d'oxigène que la base par laquelle il est neutralisé. Si l'on convertit ces nombres en volumes, on trouve qu'ils s'accordent parfaitement avec l'idée que l'acide citrique est composé de volumes égaux de ses élémens, c'est-à-dire qu'il doit contenir par 100 :

Hydrogène.	3.634
Carbone.	41.270
Oxigène.	55.096
	<hr/>
	100.000.

S'il en est ainsi, l'acide citrique a la composition la plus simple de tous les oxides ternaires. Sa capacité de saturation indique qu'il doit contenir quatre volumes d'oxigène, quatre volumes de carbone et quatre d'hy-

drogène. Devons-nous le considérer comme composé de douze atômes ou de trois? Les expériences sur la combinaison de l'acide citrique avec l'eau paraissent prouver qu'il ne contient que trois atômes, un atôme de chaque partie constituante.

En comparant le résultat de mes premières expériences sur la quantité d'eau contenue dans l'acide citrique, on trouve qu'il ne coïncide pas avec celui de l'analyse du citrate de plomb. 10 parties d'acide citrique en cristaux, dissoutes dans l'eau, neutralisées par l'ammoniaque et mêlées avec du nitrate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se soit plus formé de précipité, ont produit 23.756 de citrate de plomb sec. Il y avait dans ce citrate 8.3 d'acide citrique; c'est-à-dire, que 100 parties d'acide contiennent 17 d'eau, ou que 100 parties d'acide sont combinées avec 20.5 d'eau qui contiennent 18.1 d'oxygène; mais $18.1 \times 3 = 54.3$; c'est-à-dire que dans l'acide citrique cristallisé, l'acide citrique contient trois fois autant d'oxygène que l'eau.

J'ai pris cinq parties d'acide citrique réduit en poudre grossière, et je les ai exposées dans une capsule de verre exactement pesée à une température, entre 118 et 122 degrés: en vingt-quatre heures, elles perdirent 0.43

de leur poids; et elles prirent la forme d'une poudre blanche, légère. Dans une autre expérience, la perte fut de 0.424. Une plus longue exposition à la chaleur n'augmentait pas cette perte. Cette expérience fait voir que l'acide citrique perd par l'efflorescence, de 8.58 à 8.6 par 100 de son poids d'eau, ce qui se trouve la moitié de l'eau de cristallisation contenue dans l'acide. L'acide citrique n'abandonne pas le reste de son eau; car si on l'échauffe jusqu'à un certain point, il perd à la vérité de son poids, mais en même tems il devient brun: il se décompose, et il laisse une masse déliquescente brunâtre qui ne possède plus les propriétés de l'acide citrique. Pour en chasser l'eau, il faut substituer un autre oxide à sa place. Il suit de ces expériences que dans l'acide citrique, dans l'état efflorescent ou dans le *citrate d'eau*, comme on peut l'appeler, l'acide contient six fois autant d'oxigène que l'eau, et que dans le *citrate d'eau* cristallisé, l'acide en contient trois fois autant que l'eau.

Cette propriété de l'acide citrique de se laisser saturer par l'eau dans une autre proportion que par les oxides les plus forts, lui est particulière; mais on l'explique faci-

lement par la simplicité de sa composition, et elle ne peut avoir lieu dans d'autres circonstances. On peut donc représenter la composition de l'acide citrique par cette formule $H + C + O$.

Mon espérance de pouvoir éclairer la composition de cet acide par l'examen du sous-citrate de plomb a été trompée par la propriété qu'à le citrate neutre de se dissoudre dans l'ammoniaque, et de former un sel triple, dont l'ammoniaque ne peut être dégagée même dans le vide.

Thenard et Gay-Lussac, dans leurs expériences sur l'acide citrique, ont obtenu pour résultat 6.33 d'hydrogène, 33.91 de carbone, 59.85g d'oxygène. Ce résultat diffère beaucoup du mien. L'analyse du citrate de chaux qu'ils ont employé fait voir qu'il restait très-peu d'eau de combinaison dans le sel. Outre cela, une correction pour l'eau de combinaison restante dans le sel ne ferait qu'acroître la différence qui se trouve entre nos résultats. Je ne puis deviner la cause de cette différence.

2. *L'acide tartarique.* 100 parties de tartarate de plomb analysées par la combustion, ont laissé 62.5 d'oxyde de plomb dans une expérience, et 62.48 dans une autre ;

ce qui ne diffère que peu de mes anciennes expériences, dans lesquelles j'ai trouvé 62.2 d'oxide de plomb sur 100 de ce sel. Il est donc composé de

Acide tartarique. . .	37.5	100
Oxide de plomb. . .	62.5	167
	100	

Mais 167 d'oxide de plomb contiennent 11.94 d'oxigène. Dans l'une de mes anciennes expériences, je trouvai que 100 d'acide tartarique étaient neutralisés par 70.4 de potasse dans lesquels il y avait 11.93 d'oxigène. J'ai aussi reconnu dans ces expériences, que l'acide tartarique doit contenir cinq fois autant d'oxigène que la base par laquelle il est saturé.

1 1/8 de tartrate de plomb équivalant à 0.5 d'acide tartarique, ont produit dans différentes expériences, de 0.161 jusqu'à 0.162 d'eau, équivalant depuis 3.79 jusqu'à 3.807 d'hydrogène par 100 du poids de l'acide. Dans les mêmes expériences, j'ai obtenu depuis 0.654 jusqu'à 0.661 d'acide carbonique, équivalant depuis 35.36 jusqu'à 35.98 de carbone par 100 du poids de l'acide. L'acide est donc

composé de

Hydrogène.	3.807
Carbone.	35.980
Oxigène.	60.213
	<hr/>
	100.000

mais $11.74 \times 5 = 59.7$. Si nous examinons le rapport de ces nombres, nous trouvons que l'hydrogène est à l'oxigène :: 66:1000; c'est-à-dire, qu'il y a un volume de chaque. Le carbone forme $\frac{4}{5}$ d'un volume. Si l'oxigène est dans la réalité de cinq volumes, il est combiné avec cinq volumes d'hydrogène et quatre volumes de carbone. Supposant que l'acide tartarique est composé de $5H + 4C + 5O$, le calcul donne la composition suivante :

Hydrogène.	3.951
Carbone.	36.167
Oxigène.	59.882
	<hr/>
	100.000

La véritable capacité de saturation de cet acide est donc 11.976, au lieu de 11.94 que donne l'expérience. Il suit de là que dans les tartrates neutres, le carbone de l'acide est combiné avec $1 \frac{1}{2}$ volume d'oxigène, en

comprenant l'oxigène de la base. Je n'ai pu obtenir un sous-tartrate de plomb.

Examinons à présent le résultat de l'analyse de cet acide faite par Thenard et Gay-Lussac. Ils ont trouvé qu'il était composé de 6.629 d'hydrogène, de 24.05 de carbone, de 69.321 d'oxigène; mais ils ont employé le tartrate de chaux, dans lequel ils ont supposé 77.577 d'acide tartarique; c'est-à-dire qu'ils n'ont fait aucune attention à l'eau combinée dans le tartrate de chaux. Pour reconnaître la quantité de cette eau, j'ai fait les expériences suivantes.

J'ai dissous le tartrate neutre de potasse dans l'eau, et je l'ai précipité par le muriate de chaux; la neutralité n'a pas été altérée: il suit delà que 100 d'acide tartarique saturerent une quantité de chaux qui contient 11.976 d'oxigène, c'est-à-dire autant que la potasse qui a été séparée de l'acide tartarique. J'ai brûlé 100 parties de ce tartrate de chaux dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la chaux fût réduite à l'état caustique. Pour être sûr que tout l'acide carbonique en avait été chassé, j'y ai mêlé un peu d'eau, et je l'ai de nouveau exposée à une forte chaleur; son poids est resté le même: il était de 21.64 parties, et la chaux

est dissoute dans l'acide muriatique délayé sans le plus petit dégagement de gaz, 21.64 parties de chaux exigent pour leur saturation 50.55 d'acide tartarique : il suit de là que le tartrate de chaux est composé de

Acide tartarique.	50.55
Chaux.	21.64
Eau de combinaison.	27.81
	<hr/>
	100.00

Mais 21.64 de chaux contiennent 6.094 d'oxygène, et 27.81 d'eau en contiennent 24.54 : or, $6.094 \times 4 = 24.376$; c'est-à-dire, que le sel contient une quantité d'eau de combinaison, dans laquelle l'oxygène est quatre fois celle que contient la chaux : il suit de là que Thenard et Gay-Lussac ont considéré comme 100 d'acide tartarique, ce qui dans le fait était un mélange de 65.45 d'acide avec 34.54 d'eau. Si nous soustrayons cette proportion d'eau de leur résultat, l'acide tartarique se trouve composé de

Hydrogène.	3.912
Carbone.	36.888
Oxygène.	59.200
	<hr/>
	100.100

ce qui s'accorde parfaitement avec le résultat de mes expériences.

3. *Acide oxalique.* Mes premières expériences analytiques sur l'oxalate de plomb indiquaient 25.2 d'acide oxalique dans 100 d'oxalate de plomb. L'analyse avait été faite par la combustion sans faire attention au plomb qui était réduit et caché dans l'oxide de plomb obtenu. Des expériences postérieures sur 4 parties d'oxalate de plomb, m'ont donné une perte qui montait à 0.9835: l'oxide ayant été dissous dans l'acide acétique, il est resté 0.095 de plomb métallique. Cela indique 0.009 d'oxygène qui doivent être distraits de la perte pour obtenir la véritable quantité de l'acide: elle montait par conséquent à 0.9816 ou à 24.54 sur 100 du poids de l'oxalate. Ce résultat a été constant dans différentes expériences. L'oxalate de plomb est donc composé de

Acide oxalique. . .	24.54	100
Oxide de plomb. . .	75.46	307.5
	100.00	

Mais 307.5 d'oxide de plomb contiennent 22.062 d'oxygène; et suivant mes anciennes analyses de l'acide oxalique, celui-ci con-

tient trois fois autant d'oxygène que la base. Il suit de là qu'il doit en contenir 66.186 sur 100.

J'ai remarqué ci-devant que les analyses que j'ai faites par le moyen de l'oxide brun de plomb m'avaient donné trop peu d'oxygène et trop d'hydrogène et de carbone. Le résultat de l'une de ces expériences était que l'acide oxalique contenait 0.66 d'hydrogène sur 100, $3\frac{3}{4}$ de carbone, et 64.99 d'oxygène.

Dans les expériences que j'ai répétées par ma nouvelle méthode, j'ai brûlé 4 parties d'oxalate de plomb avec 2 parties de sur-oximuriate de potasse. La quantité d'eau produite ne pesait que 0.019; ce qui me fit soupçonner que cet oxalate qui avait été fortement chauffé pouvait avoir été décomposé en partie. Je répétai donc l'expérience avec un oxalate qui avait été séché à une température inférieure à 212°: j'obtins exactement le même résultat. Enfin, je craignis d'avoir employé trop peu de sur-oximuriate de potasse; d'où pouvait résulter qu'il aurait pu se former un peu d'huile empyreumatique, quoiqu'on n'en aperçût aucune trace dans l'eau. Je brûlai donc 2 parties d'oxalate de plomb avec 2 parties de sur-

oximuriate : j'obtins 0.004 d'eau dans le récipient, et 0.001 dans le tube qui contenait le muriate de chaux, de manière que le résultat fut presque exactement le même, donnant 0.02, au lieu de 0.019 d'eau pour 4 d'oxalate. Ces 4 parties contiennent 0.9816 d'acide oxalique. Il suit de là que cet acide ne contient que 0.23 ou 0.24 d'hydrogène sur 100.

L'acide carbonique produit pesait de 1.138 à 1.140; ce qui fait 32.16 de carbone sur 100. Un peu d'acide carbonique resta combiné avec la soude, comme dans les autres expériences; mais cette quantité ne put être déterminée, parce qu'une portion de l'oxide de plomb fut convertie en *minium*, et donna une couleur rouge à la masse brûlée. La couleur fut la même; lorsque je tâchai de tenir tout le tube rouge de chaleur, pendant la combustion de l'oxalate. Une autre portion de l'oxide était changée en sous-muriate, comme je m'en assurai en digérant l'oxide dans l'acide nitrique, après l'avoir bien lavé. L'acide oxi-muriatique était dégagé, pendant qu'en même tems, le nitrate neutre et le muriate de plomb étaient formés.

Quoiqu'en conséquence de cette circonstance, il soit impossible de déterminer la

quantité du carbone avec une précision parfaite, nous croyons au moins qu'il doit s'élever au-delà de 32.6; ce qui aurait été le véritable résultat, si tout l'oxide avait été converti en *minium*, et au-dessous de 35 sur 100; ce qui aurait été le résultat, si aucune partie de l'oxide n'avait été changée en *minium*. En considérant ces deux extrêmes, on trouve sans difficulté que l'oxygène et le carbone existent dans l'acide oxalique en telles proportions qu'il y a 1 volume de carbone pour chaque 1/2 volume d'oxygène, ou 2 volumes de carbone, pour chaque 3 volumes d'oxygène.

Pour déterminer la composition de l'acide oxalique. Nous devons donc reconnaître le rapport qui existe entre les volumes de son oxygène et de son hydrogène. Cela est difficile, parce que la quantité de l'hydrogène y est si petite, que l'analyse n'est pas capable de décider relativement à lui: je crois cependant le conclure d'autres circonstances. On ne peut douter que la composition de l'acide oxalique ne soit telle, que dans les oxalates, l'hydrogène de l'acide soit combiné avec un certain nombre de volumes entiers du radical de la base; mais les bases salines

peuvent contenir un ou deux ou trois volumes d'oxygène, sans que cela produise aucun changement dans le rapport de l'oxygène de l'acide avec celui de la base. Quand nous réfléchissons à cela, nous concevons qu'avec le rapport connu entre le carbone et l'oxygène dans l'acide oxalique, il n'y a que trois modes de combinaison dans lesquels la circonstance établie ci-devant (qu'un volume d'hydrogène dans l'acide soit combiné avec un certain nombre de volumes entiers du radical de la base), puisse avoir lieu; savoir: $H + 2 C + 3 O$, ou $H + 12 C + 18 O$, ou $H + 24 C + 36 O$; car les degrés supérieurs à celui-ci ne sont pas probables. La différence entre ces trois degrés est si grande, que la quantité d'hydrogène trouvée par l'expérience doit être suffisamment exacte pour déterminer lequel appartient à l'acide oxalique; l'analyse a donné beaucoup trop d'hydrogène pour pouvoir s'accorder avec le troisième de ces modes de combinaison, et trop peu pour le premier mode; mais toutes les circonstances de l'analyse conviennent parfaitement avec l'idée que l'acide oxalique est composé d'un volume d'hydrogène, de 12 volumes de carbone et de

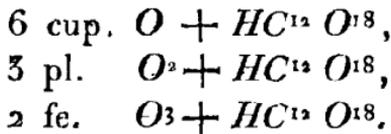
18 volumes d'oxygène(1). Ce qui fait sur cent

Hydrogène.	0.244
Carbone.	33.222
Oxygène.	66 534
	<hr/>
	100.000

Il suit de ces réflexions, que dans un oxalate dont la base ne contient qu'un simple volume d'oxygène, l'hydrogène de l'acide est combiné avec six volumes du radical de la base. Si, d'un autre côté, la base contient deux volumes d'oxygène, l'hydrogène de l'acide est combiné avec trois volumes du radical de la base. Lorsque la base contient trois volumes d'oxygène, alors l'hydrogène est combiné avec deux volumes de radical. On peut voir cela dans les formules sui-

(1) Dans mon Mémoire sur la cause des proportions chimiques (*Annals of philos.*, décembre 1813), j'ai établi, par une erreur dans le calcul, que cet acide contient 27 volumes de carbone. Il est clair que cette erreur est sans conséquence, relativement au sujet dont j'ai traité dans ce Mémoire. Je reconnais cependant qu'à présent, je ne donne pas beaucoup d'importance à cet argument contre la doctrine corpusculaire; car il est clair que les atômes composés de la nature organique doivent avoir une structure mécanique aussi différente de celle des atômes inorganiques, que leur composition est différente.

vantes, qui représentent l'oxalate de cuivre, l'oxalate de plomb et le peroxalate de fer.



Examinons à présent le résultat de l'analyse de cet acide, par Gay-Lussac et Thenard. Ils ont employé dans cette analyse l'oxalate de chaux séché à la température de l'eau bouillante. Cet oxalate, dans cet état, contient l'eau de combinaison, dont la quantité est déterminée, et par les expériences de M. Vogel de Bayreuth, et par le calcul; de manière qu'elle contient une quantité d'oxygène égale à celle qui est contenue dans la chaux, c'est-à-dire très-près de 12 pour 100. Par conséquent l'acide oxalique qu'ils ont employé dans leurs expériences était composé de 80 d'acide pur, et de 20 d'eau. Si l'on soustrait ces 20 d'eau, c'est-à-dire, 2.35 d'hydrogène, 17.75 d'oxygène, du résultat de l'analyse de Gay-Lussac et Thenard, nous avons

Résultat de Gay-Lussac et Thenard.	Le même corrigé.
Hydrogène. 2.745	0.493
Carbone 26.566	33.217
Oxygène 70.689	66.290
100.000	100.000

Ce résultat s'accorde si bien avec mes expériences, qu'il sert à confirmer ce que j'ai avancé ci-devant (1).

4°. *L'acide succinique.* J'ai purifié l'acide succinique de la matière empyreumatique, dont il est ordinairement imprégné, de la manière suivante. Je l'ai sublimé à une chaleur modérée : le produit de la sublimation est l'acide succinique, souillé d'une huile sans couleur d'ambre, qui se colore par l'exposition à l'air. Je l'ai combiné avec le carbonate d'ammoniaque, en ajoutant un petit excès d'alcali ; je l'ai après cela tenu en digestion avec du charbon qui avait été préparé, en exposant le coagulum du sang à une forte chaleur dans un creuset couvert.

(1) Le docteur Thomson, dans les Trans. philos. de 1811, a donné une analyse de l'acide oxalique préparé par une distillation sèche, et la nature de ses produits. Il a trouvé qu'il était composé de

Hydrogène.	4
Carbone.	32
Oxigène.	64

100

je suis surpris qu'il ait pu approcher si près de la vérité, malgré les difficultés de la méthode qu'il a suivie.

Ce charbon a absorbé les matières empyreumatiques, et a mis le succinate d'ammoniaque en état de cristalliser avec une couleur blanche. Avec ce succinate d'ammoniaque, j'ai préparé par l'addition du nitrate de plomb, avec les précautions déjà mentionnées, le pur succinate de plomb. 100 parties de ce succinate analysées par la combustion, ont donné 69.1 d'oxide de plomb. De là ce sel est composé de

Acide succinique.	50.9	100
Oxide de plomb.	69.1	223.62

mais 223.62 d'oxide de plomb contiennent 16 d'oxigène. Le sous-succinate de plomb obtenu par la digestion du succinate neutre dans l'ammoniaque, séché dans le vide à la température de l'eau bouillante, et analysé par la combustion, a donné 86.93 sur 100 d'oxide de plomb. Un grand excès d'ammoniaque, versé sur ce sous succinate ne l'a point altéré; car il a donné après cela, le même résultat analytique. Ce sous-succinate de plomb est donc composé de

Acide succinique.	13.07	100
Oxide de plomb. .	86.93	666
	<hr/>	<hr/>
	100.00	

Mais $223.62 \times 3 = 670.86$, qui ne diffèrent que peu de 666. Delà il est évident que l'acide succinique qui est dans le sel, est combiné avec trois fois autant de base que dans le succinate neutre, et par conséquent l'acide succinique doit contenir trois volumes d'oxigène. 1.294 de succinate de plomb, équivalant à 0.4 d'acide succinique, a produit par la combustion 0.1536 d'eau, équivalant à 4.512 par 100 d'hydrogène, et 0.656 d'acide carbonique sous forme de gaz, à quoi ajoutant 0.044 restant dans la soude, le tout monte à 0.7, équivalant à 47.6 par 100 de carbone. L'acide est donc composé de

Hydrogène.	4.512
Carbone.	47.600
Oxigène.. . . .	47.888
	100.000

mais $16 \times 3 = 48$. Il suit delà que l'acide contient trois volumes d'oxigène. Nous trouvons que le carbone et l'hydrogène montent chacun à quatre volumes, de manière que l'acide succinique est composé de $4H + 4C + 3O$; ce qui fait dans

100 parties

Hydrogène.	4.218
Carbone.	47.859
Oxigène.	47.923
	<hr/>
	100.000

La vraie capacité de saturation de l'acide est donc 15.9743, au lieu de 16 trouvés par l'expérience.

La suite au prochain numéro.

*Sur un mode particulier de
polarisation qui s'observe dans
la tourmaline ;*

PAR M. BIOT.

Lu à l'Institut le 5 décembre 1814.

En étudiant l'action de la tourmaline sur la lumière, j'y ai reconnu la singulière propriété d'avoir la double réfraction, quand elle est mince ; et la réfraction simple, quand elle est épaisse.

Pour mettre ce phénomène en évidence, j'ai fait polir les faces inclinées d'une grosse tourmaline, de manière à en former un prisme, dont le tranchant fût parallèle à l'axe de l'aiguille, qui est aussi celui du rhomboïde primitif. Si l'on regarde la flamme d'une bougie à travers ce prisme, en dirigeant le rayon visuel dans sa partie la plus mince, on voit deux images d'un éclat sensiblement égal, dont l'une, ordinaire, est polarisée dans le sens de l'axe de la tourmaline ; et la seconde, extraordinaire, l'est dans un sens

perpendiculaire à cet axe. Mais à mesure que l'on amène le rayon visuel dans la partie du prisme la plus épaisse, l'image ordinaire s'affaiblit, et enfin elle disparaît entièrement, tandis que l'image extraordinaire continue à se transmettre sans éprouver d'autres diminution d'intensité que celle qui provient de l'absorption.

Cette propriété donne lieu à plusieurs autres phénomènes qu'il est facile de prévoir, quand on la connaît.

Supposons que l'on ait poli les deux faces opposés d'une aiguille de tourmaline, de manière à en former une plaque à faces parallèles, dont l'épaisseur excède quelques centièmes de millimètres.

Si l'on expose perpendiculairement une pareille plaque à des rayons naturellement émanés d'un corps lumineux, sans polarisation préalable, à la flamme d'une bougie, par exemple, toute la lumière transmise se trouve polarisée en un seul sens, perpendiculairement à l'axe de l'aiguille. La plaque de tourmaline agit donc sur les molécules lumineuses qui la traversent, de manière à les tourner dans cette direction.

Aussi lorsqu'on présente ces plaques à un rayon polarisé, dont le plan de polarisa-

tion est perpendiculaire à leur axe, elles le transmettent ; mais si ce plan est parallèle à leur axe, elles arrêtent le rayon en totalité. En allant de la première position à la seconde, la transmission s'affaiblit graduellement, à mesure qu'on tourne la plaque, l'incidence restant toujours perpendiculaire.

Delà, il résulte que si l'on superpose deux de ces plaques, de manière que leurs axes soient croisés à angles droits, le point de croisement est toujours opaque, quelle que soit l'espèce de la lumière incidente et les modifications qu'on lui ait préalablement imprimées; car la seconde plaque arrête nécessairement les rayons que la première a transmis.

Ces phénomènes n'ont lieu qu'autant que l'épaisseur des plaques excède certaines limites d'épaisseur qui diffèrent selon leur limpidité, et selon l'intensité de la lumière à laquelle on les expose. En les amincissant davantage, elles commencent à transmettre quelques rayons polarisés suivant leur axe; enfin, à des épaisseurs moindres encore, elles transmettent ces rayons presque aussi bien que les autres, et elles rentrent alors dans les lois ordinaires des autres cristaux, doués de la double réfraction. On peut donc leur faire produire des images colorées, soit en

attenuant leur force polarisante par la diminution d'épaisseur et le sens de la coupe, soit en les combinant avec des plaques de chaux sulfatée, de cristal de roche, etc. L'espèce de polarisation qu'elles exercent se trouve alors contraire à celle de ces deux substances, comme je l'avais déjà reconnu anciennement.

Ces résultats nous montrent qu'il existe dans la tourmaline deux causes de polarisation distinctes, l'une inhérente aux particules du cristal, et analogue à celle qui existe dans tous les cristaux doués de la double réfraction; l'autre dépendante de la superposition des couches cristallisées, et analogue à celle qui se manifeste dans la réflexion et la réfraction ordinaires. La première espèce de polarisation est seule sensible dans les petites épaisseurs; la seconde l'est seule dans les épaisseurs plus grandes.

Les aiguilles de tourmaline ont toujours leurs pans sillonnés de fines cannelures qui montrent qu'elles résultent de l'aggrégation d'une infinité de petits cylindres accolés les uns aux autres. On voit même dans le cabinet de M. de Drée, un échantillon de tourmaline dans lequel les pointes de ces cylindres sont saillantes, et séparées les unes

des autres aux deux extrémités de l'aiguille. D'après cela, on est d'abord porté à penser que la lumière, en traversant successivement ces cylindres, éprouve à leurs surfaces une polarisation par réfraction, analogue à celle qui s'opère par une pile de plaques de verre à faces parallèles ; mais cette explication n'est pas admissible, car alors en exposant la tourmaline à un rayon polarisé, de manière que son axe de cristallisation fût perpendiculaire aux axes de polarisation des particules lumineuses, le *maximum* de transmission devrait s'obtenir, quand la direction commune des cylindres serait inclinée sur celle du rayon polarisé incident, et formerait avec lui l'angle sous lequel la réflexion est nulle. Au lieu qu'en réalité ce *maximum* a lieu sous l'incidence perpendiculaire aux cylindres, et l'intensité de la transmission diminue également, lorsque l'on incline les cylindres d'un côté ou de l'autre de ce rayon.

Pour satisfaire à ce phénomène, au moyen d'une polarisation par réfraction, il faudrait supposer dans la tourmaline deux systèmes de fissures ou de couches, également inclinées de part et d'autre de son axe, et formant avec lui des angles tels qu'un rayon polarisé perpendiculairement à cet axe,

échappât à la réflexion sur leur surface. Les faces du rhomboïde primitif de la tourmaline paraissent disposées autour de l'axe des aiguilles d'une manière propre à remplir cette condition. Cependant je n'oserais pas affirmer que telle fut la cause du phénomène : je ne veux qu'en indiquer la possibilité.

L'analogie de ces phénomènes avec ceux de l'agate, découverts par M. Brewster, m'a engagé à faire de ceux-ci un nouvel examen. Cet ingénieux observateur nous a appris qu'une plaque d'agate, taillée perpendiculairement à la direction de ses couches, polarise suivant cette direction toute la lumière qui la traverse. De là il résulte que si on l'expose à un rayon polarisé, dont les axes soient perpendiculaires à la direction de ses couches, elle ne peut tourner aucune des molécules de ce rayon suivant les directions nécessaires pour le transmettre ; et par conséquence, elle l'arrête en totalité. Au contraire, si le plan de polarisation est parallèle aux veines de l'agate, les molécules lumineuses se trouvent naturellement disposées comme l'action de l'agate les rangerait, et par conséquent, le rayon se transmet en ne perdant de son intensité qu'

ce que l'absorbtion naturelle lui enlève. Si l'on tourne l'agate de manière à passer d'une de ces positions à l'autre, l'intensité de la lumière diminue graduellement. Je me suis assuré que ces phénomènes, comme ceux de la tourmaline, n'ont lieu qu'au delà de certaines limites d'épaisseur. Lorsque l'agate est suffisamment amincie, elle transmet avec une facilité sensiblement égale, les molécules lumineuses polarisées dans tous les sens, et elle reprend toutes les propriétés des cristaux doués de la double réfraction. Ainsi l'on doit encore y reconnaître l'action de deux causes polarisantes distinctes ; l'une inhérente aux particules cristallines ; l'autre à la disposition des couches dont leur système est composé. Ici comme dans la tourmaline, le *maximum* de transmission a lieu sous l'incidence perpendiculaire, c'est-à-dire, quand les molécules lumineuses traversent l'agate parallèlement à ses couches ; delà, il résulte que les couches n'agissent pas dans cette circonstance, comme ferait une pile de plaques non cristallisées qui leur seraient parallèles, opinion qui avait été émise par un de nos physiciens, et que j'avais moi-même adoptée dans mon ouvrage sur la lumière ; car alors le *maximum* de trans-

mission devrait avoir lieu sous une incidence oblique fort différente de 90° , et la symétrie observée de part et d'autre de l'incidence perpendiculaire n'aurait plus lieu. On pourrait, à la vérité, satisfaire mathématiquement à ce phénomène, en imaginant deux systèmes de plans pareils à ceux que j'ai indiqués pour la tourmaline; mais si l'existence de ces plans ne peut être regardée que comme une simple conjecture dans ce cristal entièrement régulier, combien ne deviendrait-elle pas invraisemblable dans un corps irrégulier comme l'agate dont les couches sinueuses et courbées de mille manières, devraient être accompagnées par les plans dans toutes leurs capricieuses inflexions. Il est beaucoup plus naturel de penser que les molécules lumineuses, en passant le long des couches de l'agate, se polarisent parallèlement à leur surface, comme M. Brewster l'a supposé. On ne doit pas être étonné d'ailleurs de ce que l'observation indique tant de moyens divers pour polariser les particules de la lumière. Si je ne me suis pas mépris dans les nombreuses expériences que j'ai depuis trois ans soumises à la classe, je crois avoir montré par assez de preuves, que les molécules

lumineuses, en traversant les corps, peuvent éprouver toutes sortes de mouvemens autour de leur centre de gravité : or, combien l'extrême ténuité de ces particules ne doit-elle pas les rendre sensibles à l'impression des forces attractives ou répulsives, qui peuvent agir sur elles dans leur trajet à travers les corps !

NOTE

*Sur une substance à laquelle on a
donné le nom d'Inuline ;*

PAR M. H. GAULTIER DE CLAUERY.

Lu à la Société philomatique, le 11 février 1815.

M. Rose fit connaître, il y a quelques années, une substance qu'il retira de la racine d'aulnée ou élécampe, *inula helenium*, et qu'il regardait comme une *matière particulière qui pouvait tenir le milieu entre l'amidon et le sucre* (1).

Personne, à ma connaissance, n'a répété les expériences de M. Rose ; mais les chimistes ont émis diverses opinions sur la nature de cette substance. M. Funcke, dans une note sur l'analyse de l'aulnée, parle de l'inuline, mais sans rien dire de ses propriétés (2).

(1) Gehlen's, Journ. der chemie, tom. III, pag. 217.

(2) Annales de chimie, tom. LXXVI, pag. 98.

Le docteur Thomson la regarde comme une matière particulière, et la classe au nombre des matériaux immédiats des végétaux. Il a proposé de lui donner le nom d'*inuline* (1). M. Trommsdorf la regardant aussi comme une substance particulière, l'a nommée *alantine*.

Le docteur Henry la considérant, au contraire, comme une substance dont l'existence est douteuse, la met au nombre des corps dont la nature n'est pas bien connue. Il la désigne sous le nom d'*élécampe* (2).

M. Thenard lui assigne le même rang dans son *Traité de chimie* (3).

Ayant eu occasion de faire quelques expériences sur la substance découverte par M. Rose, je vais avoir l'honneur de les faire connaître à la société.

Le nom d'*inuline*, donné par le docteur Thomson, à la substance dont nous parlons, me paraît devoir être adopté : j'en ferai usage dans la suite de ce Mémoire.

(1) Thomson, *Système de chimie*, trad., tom. VIII, pag. 82.

(2) W. Henry, *Elémens de chimie*, 6^e. édit., trad., tom. II, pag. 225.

(3) Thenard, *Traité de chimie*, tom. III, pag. 338.

Voici quelles sont les propriétés que M. Rose assigne à l'inuline.

L'inuline est sous forme de poudre blanche, insoluble dans l'eau froide ; elle s'y suspend également par l'agitation , et se dépose par le repos ; l'eau bouillante la dissout facilement. Une solution de quatre parties d'inuline dans une partie d'eau , est légèrement mucilagineuse , mais passe facilement au travers d'un filtre : la plus grande partie de la poudre se dégage par le refroidissement.

L'alcool précipite l'inuline de sa solution, au bout de quelque tems.

Mise sur les charbons ardens , l'inuline se fond et coule presque comme le sucre ; il s'en élève une vapeur blanche , épaisse et piquante , sans être désagréable à l'odorat ; cette odeur a beaucoup d'analogie avec celle du sucre qui brûle.

Quand on chauffe l'inuline dans une cuiller de fer , elle se fond , donne une fumée blanche ; et quand la cuiller devient rouge , l'inuline brûle avec une flamme vive et brillante , et ne laisse qu'un résidu charbonneux peu considérable.

Par la distillation , l'inuline donne un acide brun sans aucune trace d'huile.

L'acide nitrique convertit l'inuline en acides malique, oxalique et acétique.

En répétant les expériences de M. Rose, j'ai constaté la plupart des propriétés que je viens de rapporter d'après lui; mais j'ai constamment vu l'inuline brûler sur les charbons même, sans qu'on la portât au rouge dans une cuiller de fer: elle présent alors une flamme bleue, et donne une très-forte odeur de caramel.

Voici quelques propriétés que j'ai observées.

L'eau à 60° centigrades dissout quatre ou cinq fois son poids d'inuline: on ne peut amener la solution à la consistance de gelée, comme avec l'amidon; mais la liqueur est visqueuse, quand elle est très-concentrée.

L'inuline qui se dépose par le refroidissement conserve une grande quantité d'eau, dans laquelle elle peut se fondre en élevant la température. En continuant à chauffer doucement, on obtient des écailles qui paraissent grisâtres, mais qui donnent de l'inuline d'un beau blanc, quand on les pulvérise exactement.

Quand on veut obtenir l'inuline à l'état de sécheresse, il ne faut pas essayer de la

dessécher sur des filtres ; car elle y adhère si fortement qu'on ne peut l'en détacher.

L'iode forme avec l'inuline un composé jaune-verdâtre , qui se décompose facilement , en partie au moins , au bout de quelque tems. L'inuline reste colorée légèrement en jaune , et retient une petite portion d'iode.

La même chose a lieu , quand on traite ce composé par l'eau bouillante.

La potasse dissout l'inuline , mais elle ne forme pas avec elle un magma , comme on l'observe avec l'amidon : quand on ajoute de l'eau , la solution a lieu complètement , mais la liqueur n'est jamais parfaitement claire.

L'acide sulfurique concentré précipite l'inuline de cette dissolution.

L'inuline se dissout dans l'acide sulfurique concentré , qui se colore en brun ; l'ammoniaque en précipite l'inuline ; l'eau et l'alcool n'occasionnent pas de précipité.

L'acide nitrique dissout à froid l'inuline , et se colore légèrement en jaune ; à chaud on obtient , comme M. Rose l'a observé , des acides malique , oxalique et acétique.

L'eau de baryte précipite abondamment la dissolution d'inuline ; le précipité est assez

blanc; il se dissout facilement dans l'acide nitrique, et difficilement dans l'acide hydrochlorique.

Les dissolutions de chaux et de strontiane ne forment aucun précipité dans la solution d'inuline.

L'acide hydrochlorique ne dissout pas sensiblement d'inuline, et ne forme pas avec elle une gelée, comme avec l'amidon.

Quand on fait bouillir 100 d'inuline avec 4 parties d'acide sulfurique, et une suffisante quantité d'eau, pendant douze ou quinze heures; on obtient une petite quantité de matière sucrée, mais qui conserve un goût amer.

L'infusion de noix de galle précipite l'inuline de sa dissolution à l'état d'une matière grisâtre, qui se rassemble assez promptement au fond des vases, et qui paraît légèrement glutineuse et élastique.

La dissolution d'inuline ne précipite aucune dissolution métallique; elle ne forme, non plus, aucun précipité dans la potasse silicée ou aluminée.

Pour obtenir l'inuline à l'état de pureté; il faut faire bouillir des racines d'aulnée dans une assez grande quantité d'eau, filtrer la liqueur, l'évaporer en consistance d'ex-

trait, et traiter cet extrait par l'eau froide, Il se précipite une grande quantité d'inuline, qu'on doit laver à plusieurs reprises, et toujours par décantation. On la rassemble ensuite, et on la fait dessécher lentement; mais en évitant de la placer sur des filtres, comme je l'ai dit plus haut.

Préparée de cette manière, l'inuline jouit des propriétés que nous venons de faire connaître.

L'inuline ne se rapproche particulièrement que de l'amidon; mais cependant il est facile de l'en distinguer aux propriétés suivantes.

Le principal caractère de l'amidon, est de former avec l'eau chaude une gelée, et de ne se dissoudre que dans une très-grande quantité d'eau.

L'inuline, au contraire, se dissout facilement dans une petite quantité d'eau sans donner une gelée, et elle se dépose par le refroidissement en poudre blanche.

L'amidon distillé, donne de l'acide pyromuqueux et de l'huile.

L'inuline ne donne pas la moindre trace d'huile dans cette opération.

L'iode forme avec l'amidon un composé d'un très beau bleu (1).

L'inuline donne avec l'iode un composé jaune-verdâtre.

L'acide hydrochlorique, ainsi que les solutions alcalines rendent l'amidon gélatineux.

L'inuline se dissout sans donner de gelée.

L'acide sulfurique concentré charbonne l'amidon avec dégagement d'acide sulfureux.

L'inuline se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans odeur d'acide sulfureux, et l'ammoniaque peut la précipiter de cette dissolution.

Comme d'autres substances que l'amidon, sont susceptibles de se convertir en sucre, par le moyen de l'acide sulfurique, on ne peut assigner ce caractère comme inhérent à l'amidon.

Quand à la propriété que le docteur Thomson regarde comme caractère distinctif de l'amidon, de former avec la noix de galle un composé insoluble, elle ne nous paraît pas devoir être admise, puisque le docteur Bostock a fait des expériences qui contredisent celle du docteur Thomson.

(1) *Annal. de chimie*, tom. XC, pag. 87.

Il ne reste que la propriété de former avec la baryte, un composé insoluble, que l'inuline partage avec l'amidon ; mais cette propriété ne nous paraît pas de nature à décider l'identité de ces substances.

Nous croyons donc pouvoir conclure, de ce que nous venons de dire, que l'inuline est une substance particulière, qu'elle ne peut être confondue avec aucune autre substance végétale connue, et qu'elle doit être classée parmi les matériaux immédiats des végétaux.

DÉTERMINATION

*Des lois suivant lesquelles la lumière
se polarise à la surface des métaux ;*

PAR M. BIOT.

Extrait d'un Mémoire lu à l'Institut le 15 mai 1815.

Lorsque Malus eut découvert la polarisation que la lumière éprouve en se réfléchissant à la surface des corps diaphanes, il reconnut aussi que ce phénomène ne se produisait pas, au moins de la même manière, à la surface des métaux. Depuis cette époque mémorable pour les sciences, il revint deux fois sur cette exception singulière ; mais sans doute, si le tems ne lui eût pas manqué, il eût senti le besoin de modifier les premières idées qu'il avait émises, et les véritables lois de la polarisation métallique ne seraient pas aujourd'hui à désirer.

On a depuis ajouté plusieurs faits à ces résultats de Malus. J'ai montré dans mon ouvrage sur la lumière, page 157, qu'il s'opère en général deux sortes de réflexions

Tome XCIV.

14

à la surface des corps colorés ; l'une qui paraît avoir lieu hors du corps , agit indistinctement sur toutes les molécules lumineuses , et produit un rayon blanc , si la lumière incidente est blanche ; l'autre , plus intérieure , agit seulement sur les molécules lumineuses qui composent la teinte propre du corps. La première , sous une certaine incidence , polarise en grande partie la lumière dans le sens du plan de réflexion , à la manière des corps diaphanes ; la seconde au contraire ne produit point cet effet , ou au moins ne le produit qu'avec une intensité beaucoup moindre. D'où il est facile de conclure que si l'on dispose une glace de manière qu'elle transmette , ou qu'elle absorbe la première espèce de lumière , elle réfléchira l'autre , et l'on pourra voir le corps avec sa couleur propre sans aucun mélange de blancheur étrangère. Tel est en effet le procédé que j'ai employé dans l'ouvrage cité , pour mettre à nu les couleurs propres de l'or , du fer et du cuivre. Mais je croyais alors que la portion de lumière , dont ces couleurs se composent sortait des corps avec une polarisation tout-à-fait confuse. M. Arago m'a appris qu'une portion fort considérable sortait de tous côtés , polarisée parallèle-

ment à la surface du corps, et perpendiculairement au plan d'émergence, ce que j'ai eu en effet depuis l'occasion de vérifier. Nous ne connaissions rien de plus sur le mode de polarisation que les métaux exercent, lorsque M. Brewster m'écrivit qu'en faisant réfléchir plusieurs fois sur des lames d'argent ou d'or, un trait de lumière déjà polarisée, cette lumière se modifiait de manière qu'en l'analysant avec un prisme de spath d'Islande, elle se divise en deux faisceaux colorés différemment. Je m'empressai de vérifier cette observation remarquable ; et pour mieux distinguer la nature des teintes, je fis tomber sur les lames un trait de lumière blanche des nuées, préalablement polarisé sur un verre noir. Alors, en variant les incidences des rayons sur les lames, il me fut facile de reconnaître que les teintes dans lesquelles le faisceau réfléchi se divisait, étaient précisément celles des anneaux colorés réfléchis et transmis qui ont été observés par Newton ; et que sous ce rapport, autant que par le sens de la polarisation, ces phénomènes suivaient absolument les lois de la polarisation mobile qui s'observent dans les lames minces cristallisées. Je communiquai cette analogie à la classe, le 27 mars dernier,

en lui rendant compte de la nouvelle découverte de M. Brewster, et je m'empressai d'en faire part aussi à cet habile physicien. Aujourd'hui des observations multipliées me mettent en état de l'établir avec la plus grande certitude, et de prouver que l'argent, ainsi que les autres métaux modifient la lumière qu'ils réfléchissent, exactement comme les cristaux doués de la double réfraction modifient celles qu'ils réfractent ; le nombre des réflexions successives répondant à des épaisseurs plus ou moins grandes du cristal. Tel est l'objet du Mémoire que je présente aujourd'hui.

Mais par un hasard qui ne doit pas surprendre dans un champ de recherches aussi nouveau, il s'est trouvé que j'avais observé d'abord des phénomènes différens, au moins en apparence, de ceux que M. Brewster avait vus. En effet, il décrivait les teintes des images réfléchies, comme se succédant par de simples alternatives de la plus grande à la moindre réfrangibilité, au lieu que j'y reconnaissais évidemment toute la série des anneaux réfléchis et transmis. Il indiquait ces teintes comme polarisées, l'une dans le plan de réflexion, l'autre dans le sens perpendiculaire ; au lieu que je les trouvais

polarisées à distances égales de ce plan, l'une dans le sens de la polarisation primitive, et l'autre du côté opposé, conformément à la théorie des oscillations ; d'où il s'ensuivait aussi qu'une seule réflexion sur l'argent ne devait imprimer à la lumière naturelle aucune polarisation déterminée. Ayant parlé à M. Arago de cette contradiction apparente : il m'assura avoir observé que la lumière réfléchie par l'argent, comme par les autres corps métalliques, éprouve toujours une polarisation partielle fort sensible, suivant le plan d'incidence, et il me confia une pièce d'argent poli sur laquelle je pus en effet constater cette propriété. Cela semblait conforme aux indications de M. Brewster, et contraire aux miennes. Mais comme des faits ne peuvent jamais être réellement contraires à des faits, je cherchai ce qu'il pouvait y avoir de différent dans les élémens des deux observations, et j'en vins ainsi à penser que la nature différente du poli pouvait avoir de l'influence sur le mode de polarisation exercée par les lames métalliques. C'est en effet ce que l'expérience a parfaitement confirmé.

On peut donner le poli à un métal de deux manières, par le marteau ou par le frottement. Le premier mode consiste à battre la

lame métallique sur une enclume polie avec un marteau poli ; après quoi on achève de donner du brillant à sa surface, en la frottant avec une peau de gant imprégnée d'un rouge à polir très-fin. Ce procédé, appliqué à l'argent, lui donne une très-grande blancheur ; mais les images sont toujours un peu onduleuses, et comme émoussées sur leurs bords. Dans la réflexion abondante de lumière qui s'opère, on ne reconnaît pas le poli vif et brillant des miroirs.

Le poli par le frottement est celui que l'on donne aux miroirs de télescope ; on les use d'abord sur une pierre d'un grain très-doux, et on achève de donner le brillant à leur surface, en les frottant sur de la poix enduite de potée d'étain. Alors, si le travail a été bien suivi, les images sont nettes et vives, et la réflexion à toute l'apparence spéculaire.

Or, par une propriété bien remarquable, ces deux natures de poli n'agissent pas de la même manière sur la lumière incidente. Je ne parle pas ici de la quantité plus ou moins considérable que les surfaces en réfléchissent, mais du mode même par lesquels elles agissent sur les molécules lumineuses, et du sens suivant lequel elles les polarisent. Quand la surface de l'argent ou de tout

autre métal a reçu le poli spéculaire, elle produit par la réflexion régulière deux effets distincts. Elle imprime d'abord à une partie de la lumière incidente la polarisation mobile autour du plan d'incidence; c'est-à-dire, qu'elle fait osciller les molécules lumineuses de part et d'autre de ce plan, de même qu'une lame cristallisée peu épaisse, ou dont la force polarisante est faible, les fait osciller de part et d'autre de sa section principale; et dans un cas comme dans l'autre, les teintes passent par toute la série des anneaux réfléchis et transmis de Newton. Mais en outre, la surface métallique imprime à une portion blanche de la lumière incidente, la polarisation fixe dans le plan d'incidence, de même qu'une lame cristallisée, épaisse, ou dont la force polarisante est énergique, donne à la lumière qui la traverse la polarisation fixe, dans deux sens rectangulaires; et de même que, dans tous les corps cristallisés, j'ai fait voir que les molécules lumineuses passent progressivement de la polarisation mobile à la polarisation fixe, lorsqu'elles ont pénétré à une certaine profondeur, de même, dans chaque réflexion entre des lames métalliques, on observe qu'une partie de la lumière qui avait subi la polarisation mobile dans les réflexions précé-

dentes , prend la polarisation fixe qu'elle ne peut plus ensuite jamais quitter si les lames réfléchissantes sont parallèles ; de sorte que dans ce cas , après un nombre de réflexions plus ou moins considérable , selon la nature du métal et celle du poli qu'on lui a donné , on doit trouver et on trouve en effet presque toute la lumière polarisée fixement suivant le plan de réflexion. Dans la réflexion sur l'acier , et probablement sur les autres métaux qui prennent un poli spéculaire très-vif , la portion de lumière blanche qui est ainsi enlevée à la polarisation mobile est incomparablement la plus forte ; de sorte que le phénomène des couleurs que la polarisation mobile peut seule produire , devient insensible , ou ne peut être aperçu que dans certaines positions particulières que la théorie seule peut indiquer. Aussi M. Brewster a-t-il annoncé que ce phénomène n'avait pas lieu sur l'acier et sur l'alliage qui sert à faire des miroirs ; mais en me guidant sur les indications de la théorie , je suis parvenu à l'observer d'une manière non douteuse , même sur l'acier le mieux poli. Lorsqu'on employe des lames d'argent qui ont reçu le poli spéculaire , la portion de la lumière qui prend la polarisation fixe , à chaque réflexion , est encore fort considérable ; mais

elle est cependant beaucoup moindre que sur les deux métaux que je viens de citer ; par une compensation nécessaire , la portion qui prend la polarisation mobile est plus grande , et le phénomène des teintes y devient plus beau et facile à observer. Mais le sens de polarisation du faisceau blanc étant précisément intermédiaire entre ceux des faisceaux colorés , il en résulte qu'il se mêle encore avec eux dans la réfraction opérée par le rhomboïde ; et ce n'est qu'en les réfractant dans des directions particulières , que la théorie indique, que l'on peut mettre la loi de leurs teintes dans une entière évidence. Enfin cette difficulté disparaît presque entièrement dans les lames d'argent poli au marteau. Alors la portion de lumière , qui prend la polarisation fixe à chaque réflexion, devient extrêmement faible comparativement à celle qui conserve la polarisation mobile , du moins lorsqu'on ne présente pas les lames aux rayons incidens sous une extrême obliquité ; car on sait que dans ce cas, toutes les surfaces planes , même celles que l'on a dépolies à dessein , prennent le poli spéculaire. Aussi, en évitant les grandes inclinaisons , et se bornant à des réflexions peu nombreuses , les lois de polarisation mobile se laissent seules apercevoir, et les

teintes des faisceaux que rien n'altère se développent avec la plus grande régularité selon la série des anneaux de Newton. Ce cas est heureusement celui qui s'est offert d'abord à mes observations ; et il m'a servi de guide pour passer au cas plus composé, où la polarisation mobile devient moins sensible, et la polarisation fixe plus considérable. Or, puisque la seule différence d'un poli plus ou moins lisse, détermine plus abondamment le passage de la lumière réfléchie d'un de ces états à l'autre, ne doit-on pas en conclure, qu'ici, comme dans les cristaux doués de la double réfraction, la polarisation mobile est encore la première qui s'exerce, lorsque les molécules lumineuses sont assez éloignées de la surface réfléchissante pour que les aspérités de celle-ci soient insensibles à la distance où elles se trouvent ? Mais la distance diminuant toujours, et l'effet des inégalités de la surface devenant plus sensible, il arrive, si elles sont fort petites, que la force réfléchissante devient assez énergique pour faire prendre à une grande partie des molécules lumineuses la polarisation ; au lieu que si les aspérités sont plus fortes, et par conséquent la force réfléchissante plus faible, un plus grand nombre de ces particules continue ses oscillations sans se fixer.

On a donc ici dans l'action des corps sur la lumière, l'exemple d'un effet analogue à ceux de la capillarité ; car si , comme la montre M. Laplace , ces derniers sont produits par l'attraction plus ou moins forte qu'un corps exerce à sa surface, selon qu'elle est plane , ou concave ou convexe , de même dans les nouveaux phénomènes que j'annonce , la configuration différente des surfaces réfléchissantes exerce sur les molécules lumineuses , un mode de polarisation différent. Mais les phénomènes de la capillarité sont produits par des différences de courbures , appréciables à nos sens et même à nos mesures ; au lieu que pour changer le mode d'action des corps sur la lumière , il faut produire des ondulations presque imperceptibles , telles que nous les donne l'inégale nature du poli. Encore n'aurait-on probablement jamais pu obtenir des effets pareils dans les phénomènes ordinaires de la réfraction , parce qu'ils s'opèrent à des distances trop petites ; au lieu qu'ils deviennent possibles dans les phénomènes de la polarisation qui , dépendant des forces réfléchissantes , s'exercent à des distances beaucoup plus considérables , comme je l'ai prouvé dans plusieurs Mémoires. Je passe au détail des preuves de ces diverses assertions.

EXTRAIT

D'un Mémoire de M. Jacques Penada, sur un calcul d'une nature particulière, trouvé dans le centre d'une tumeur Externe (1).

Extrait par M. H. GAULTIER DE CLAUDRY.

Le calcul qui fait l'objet de ce mémoire, prit naissance dans une tumeur survenue à la région de l'hypocondre gauche, chez une femme de cinquante ans, et sortit par une ulcère qui s'était ouvert dans cette tumeur.

Ce calcul avait la forme d'un œuf de poule, deux pouces deux lignes (anciennes mesures de France) de longueur, un pouce de circonférence dans la partie la plus obtuse, et à peine un pouce de circonférence à son sommet. Sa couleur était extérieurement d'un gris foncé, sa surface était légèrement raboteuse, grenue et chagrinée.

(1) Mémoires de la Société italienne des sciences, tom. XVI, 2^e. part., pag. 141.

En enlevant la couche extérieure, le calcul présentait une structure lamelleuse et une couleur d'un jaune vif ; sa consistance n'était pas très-dure , mais cependant assez compacte , et il pesait en tout une once deux gros.

Ce calcul plongé dans l'eau avant de l'ouvrir, surnagea quelques instans , puis tomba au fond du liquide en dégageant quelques bulles d'air.

On le divisa en deux parties parallèlement à l'axe ; il présenta à l'intérieur dix à douze couches concentriques qui décroissaient toujours en épaisseur , et analogues au bois de noyer ou autre. Ces couches étaient séparées par un filet noir autour d'un cercle d'un jaune foncé qui diminuait en largeur à mesure qu'il s'approchait du centre , et dont la surface était aussi brillante que du marbre ou du bois bien poli.

Au centre de ces ellipses , on remarquait un corps parfaitement sphérique , d'un beau blanc , formé d'une substance moins compacte que le reste du calcul ; d'une texture écailleuse cristalline , et ayant à-peu-près la forme et la consistance d'un cristallin d'œil de bœuf , coagulé par la chaleur.

Ce noyau était entouré par un cercle noir plus coloré que les ellipses dont on a parlé.

L'analyse de ce calcul fut faite par le professeur *Mélandri*, de Padoue ; en voici les résultats :

La substance centrale ou le noyau blanc était entièrement soluble dans l'éther, cristallisable et combustible : jeté sur les charbons ardents, elle donnait une odeur d'encens. La substance corticale était en partie, seulement soluble dans l'alcool et l'éther ; la partie soluble cristallisait et brûlait avec une flamme blanche, et une odeur de cire. La partie insoluble brûlait avec une odeur de matière animale.

Le professeur *Marabelli* conclut de ces expériences que le calcul était formé entièrement d'adipocire modifiée par un principe résineux, et la partie corticale d'adipocire très-pure et d'une substance animale.

Le mémoire est accompagné d'une planche qui représente les coupes du calcul.

L'auteur entre ensuite sur la formation de ce calcul, dans des considérations pathologiques, où nous ne devons pas le suivre.

*De l'action de l'acide phosphorique
sur le curcuma.*

L'usage des réactifs est si commode et si familier dans les laboratoires de chimie, pour juger la nature des produits, ou en assurer la pureté, que le doute, et à plus forte raison une fausse opinion de leurs vraies propriétés pourraient occasionner beaucoup d'erreurs. C'est ce qui nous a engagés à vérifier un fait annoncé par M. Sementini, professeur de chimie à Naples, et qui a dû étonner tous ceux qui ont acquis la pratique des moyens d'analyse.

Suivant M. Sementini, « la teinture jaune de curcuma, qui est changée en rouge par les alcalis, éprouve le même changement par l'action de l'acide phosphorique (1). »

L'auteur de cette observation a été sûrement induit en erreur par quelque accident. Un acide phosphorique qui rougissait fortement même le papier bleu dont on en-

(1) Voyez Bibliothèque britannique, janvier 1815, pag. 77.

veloppe les pains de sucre, n'a pas fait plus d'effet que de l'eau distillée sur le papier coloré par le curcuma.

Comment M. Sementini a-t-il pu se déterminer à publier cette observation avant d'avoir répété l'expérience, et pris tous les moyens de s'assurer de la pureté des matières qu'il employait, ou mieux encore de reproduire la composition accidentelle qui avait déterminé le phénomène ?

S'il est vrai, comme l'a dit l'illustre Bergmann, que la nature ne nous conduit jamais plus sûrement à des découvertes, que quand elle nous présente des faits qui sont en opposition avec nos opinions, ce n'est pas par des jugemens précipités, qui n'ont de fondement que de légers aperçus.

G.-M.

ANNALES DE CHIMIE.

30 Juin 1815.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis.

QUATRIÈME MÉMOIRE

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 ;

PAR M. CHEVREUL.

Lu à la 1^{re}. classe de l'Institut, le 8 mai 1815.

1. J'ai fait voir dans le Mémoire précédent, que la graisse de porc n'avait pas dans son état naturel d'affinité sensible pour la potasse ;

Tome XCIV.

15.

mais qu'elle pouvait se transformer par l'action de cet alcali en plusieurs corps, dont deux avaient la plus grande analogie avec les acides par la manière dont ils se comportaient 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 était permis de croire, d'après plusieurs faits connus et les nombreux rapports qui existent entre les bases salifiables, qu'un grand nombre de corps devaient exercer sur la graisse la même action que la potasse. Cependant il était intéressant de vérifier jusqu'à quel point l'analogie s'étendait, et de reconnaître précisément l'influence que l'eau, la force de cohésion des bases pouvaient 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, avait toutes les propriétés que nous avons reconnues à la graisse de porc (troisième Mémoire), à l'exception qu'un thermomètre qu'on y plongeait, après l'avoir fondue à 40° , descendait à 29° , et remontait à 31° , quand on l'agitait; tandis que dans la graisse examinée précédemment, il était descendu à 25° , et était remonté à 27° .

§ I^{er}.*Saponification de la graisse par la soude.*

2. 25 grammes de graisse ont été saponifiés par 15 grammes de soude à l'alcool. La saponification faite, on a décomposé le savon par l'acide muriatique. On a obtenu 23^s.95 de graisse saponifiée: il y avait donc eu 1^s.05 de matière soluble dans l'eau de formée(1). La graisse saponifiée fondue à 50° ,

(1) Par conséquent, 100 grammes de graisse auraient cédé à l'eau 4^s.20. Ce qui se rapporte assez

se troublait beaucoup à 41°, mais elle restait fluide jusqu'à 59°.57; elle se congelait alors par l'agitation, et le thermomètre montait à 59°.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 gr. de graisse par 60 grammes de soude à l'alcool dissous dans 100 grammes d'eau; j'obtins un savon assez dur, et une eau-mère qui contenait du *principe doux des huiles et un atôme 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 était nacré. Je fis chauffer les matières jusqu'à faire bouillir l'eau: tout fut dissous; et par le refroidissement, il se déposa une matière gélatineuse demi-transparente (1), qui ne se déposa pas

bien avec l'expérience citée dans notre troisième Mémoire, de laquelle il résulte que 100 grammes de graisse saponifié par la potasse, cèdent à l'eau 4^s.42 de matière.

(1) 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.

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 séparait 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 d'un blanc-jaunâtre, demi-transparentes, qui seront examinées dans la seconde partie de ce Mémoire, n°. 38.

5. La liqueur filtrée fut évaporée puis étendue d'eau et abandonnée à elle-même; il se fit un nouveau dépôt qui ne différait du premier, qu'en ce qu'il avait 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°. 14. Elle se congelait comme celle-ci entre le 7° et le 5°; quand on la conservait pendant plusieurs jours dans un petit flacon bouché, à la température de 10°, elle

déposait une graisse cristallisée. La liqueur d'où cette graisse avait été séparée se comporta comme celle obtenue du savon de potasse dans des circonstances semblables (troisième Mémoire, nos. 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 baryte.

7. Je fis fondre parties égales de graisse et de baryte hydratée. Lorsque le mélange fut bien fait, j'ajoutai six parties d'eau, et je fis bouillir pendant douze heures : je remplaçais l'eau à mesure qu'elle se vaporisait. Enfin, lorsque la graisse parut saponifiée, c'est-à-dire, lorsqu'elle se durcissait quand on la mettait dans l'eau froide, et qu'elle exigeait 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 baryte libre qu'il contenait. On le

filtra, et on le fit évaporer; il déposa un peu de carbonate de baryte qui fut séparé. Le résidu de l'évaporation était légèrement coloré en jaune. Il était alcalin au papier de tournesol rougi par un acide. Il avait une saveur amère et douceâtre qui me fit soupçonner que le principe doux qui pouvait s'y trouver était combiné à la baryte; je le traitai par l'alcool. Celui-ci a dissous une combinaison de baryte et de principe doux que je décomposai avec une quantité ménagée d'acide sulfurique. Le principe doux obtenu par ce moyen était presque incolore, et avait une saveur douce très-agréable. Quant à la partie du résidu insoluble dans l'alcool, c'était un mélange de la même combinaison, et de sels qui existaient dans la baryte dont on avait fait usage. Je pense que si l'on pouvait parfaitement dessécher la combinaison de principe doux, elle serait insoluble dans l'alcool.

9. Le savon de baryte fut décomposé par l'acide muriatique. La graisse qu'on en obtint se fondait entre le $39^{\circ}.5$ et le $40^{\circ}.5$, elle était jaune, cristallisait en aiguilles, était soluble en totalité dans moins de son poids d'alcool bouillant. La dissolution donnait par le refroidissement des cristaux de margarine

retenant de la graisse fluide. La graisse saponifiée 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 baryte était absolument semblable à celle qui l'avait 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 parlerons 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 était combiné à la chaux. L'acide sulfurique versé

dans le liquide aqueux concentré en dégagea une odeur de cassis qui n'avait 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 atômes.

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'abassa à 59°.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 contenait pas sensiblement de principe

doux. La graisse paraissait unie à la magnésie, car elle était fort dure, et ressemblait aux savons de baryte 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 fondait à 30° , et qui ne donna pas à l'alcool un atôme de graisse, acide, car la solution ne rougissait pas le tournesol.

15. Pour m'assurer que la magnésie qui a tant d'analogie avec les véritables alcalis, n'avait pas d'action sur la graisse, je fis une nouvelle expériences, 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 paraissait intimement unie ou mélangée à la magnésie; elle était dure, d'un gris-jaunâtre, comme demi-fondue. En 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, était jaune, parfaitement fluide à 40° ; elle commençait à se troubler à 34° , mais elle ne se figeait 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 gramm. d'alumine gélatineuse qui avait 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'alu-

(1) Je dois dire cependant que l'alcool sépara de cette graisse une matière grasse qui rougissait le tournesol ; mais je pense que cette matière provenait plutôt de l'altération de la graisse par l'oxigène de l'air et la chaleur , que de l'action alcaline de la magnésie.

mine qui n'avait 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 contint de l'alumine. On la traita, ainsi que l'alumine qui s'était déposée, par l'acide muriatique; on obtint une graisse qui était encore fluide à 29°: par conséquent, l'alumine n'avait pas changé sensiblement la fusibilité de la graisse. La graisse fut traitée par quatre fois son poids d'alcool bouillant; il n'y en eût que très-peu qui fut dissoute: le résidu était 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 rougissait légèrement le tournesol, sans avoir les caractères d'une graisse saponifiée, car elle n'était qu'un peu plus soluble dans l'alcool bouillant que la graisse ordinaire, et ne se saponifiait guère 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'oxide de zinc.

19. Je fis chauffer dans l'eau bouillante 15 grammes de graisse avec 10 grammes d'oxide 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 contenait 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 atômes 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 hydrosulfurée : 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, était encore amère et désagréable. J'essayai de communiquer la même saveur au principe doux ordinaire en le faisant bouillir avec l'oxide 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'oxide de zinc.

20. Pour séparer la graisse de tout l'oxide de zinc qui s'y était uni , il fallut faire bouillir le savon à plusieurs reprises avec l'acide muriatique étendu d'eau (1). Après cette opération , la graisse était légèrement colorée en jaune ; fondue à 55°, elle se troublait à 45° ; à 39°.5, elle était extrêmement trouble , mais elle ne se figeait complètement qu'à 35° ; elle paraissait 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'oxide de zinc dans l'opération que je viens de décrire , différait un peu par sa fusibilité de celle qui l'avait été par la potasse. Je fis une seconde expérience dans la vue de déterminer si cette différence était accidentelle. La graisse saponifiée qui en résulta fut fondue à 55° ; elle se troubla à 40°.5 ; à 39°.5 , elle était en grande partie figée ; cependant elle était

(1) J'ai observé que de la graisse saponifiée pouvait retenir une quantité notable d'oxide de zinc et être fluide à 65°.

un peu molle ; à 38°.5, elle était solide. Il est évident, d'après cette dernière expérience, que l'oxide de zinc saponifie la graisse de la même manière que les alcalis.

§ VIII.

Action de l'oxide de cuivre sur la graisse.

22. Parties égales de graisse et de peroxide de cuivre noir ont été tenues dans l'eau bouillante pendant trente-six heures. L'eau, filtrée, ne contenait ni principe doux ni oxide de cuivre ; elle n'a laissé qu'une trace de matière rousse, huileuse, amère et acide. La graisse qui s'était figée à la surface de la liqueur était d'un noir-verdâtre, à cause d'un peu d'oxide qu'elle retenait ; elle se figeait à 26°, après avoir été fondue à 40° ; elle était peu soluble dans l'alcool bouillant ; cependant la dissolution rougissait très-légèrement la teinture de tournesol. L'eau versée dans la liqueur rougie faisait reparaitre la couleur bleue. J'ignore si cette propriété appartenait à un peu de graisse saponifiée, ou à de la graisse qui avait été altérée par l'action de l'air et de la chaleur. Quant à l'oxide de cuivre, il s'était pour la plus grande partie déposé au fond de la capsule où l'on

avait opéré. L'acide muriatique en sépara une graisse qui se fondait à 29° environ, et qui se comporta comme la graisse ordinaire.

23. Je crois qu'on peut conclure de cette expérience, que si l'oxide de cuivre noir saponifie la graisse, ce n'est qu'avec une grande difficulté.

§ IX.

Saponification par le protoxide de plomb.

24. Parties égales de graisse et de protoxide 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 protoxide avait perdu sa couleur jaune; il était devenu blanc. La liqueur au milieu de laquelle la saponification s'était opérée était parfaitement incolore; elle laissa, après avoir été concentrée, un sirop qui n'était presque pas coloré, et quelques flocons fauves: ce sirop n'était ni acide ni alcalin. Il fut mis dans une cloche de verre étroite, avec de l'acide sulfurique qu'on venait d'étendre de son volume d'eau; il ne se dégagait 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 tems il se déposa un atôme de sulfate de plomb.

25. Le savon de protoxide 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°.75; elle me présenta toutes les propriétés d'une graisse qui a été saponifiée par les alcalis; elle s'unit à l'oxide de plomb sans le concours de l'eau avec une grande facilité; elle fut séparée de cet oxide par l'acide nitrique; elle se trouva alors avoir toutes les propriétés qu'elle avait manifestées après la première saponification. Par conséquent, elle avait éprouvé dans la première opération tous les changemens qu'elle était susceptible de recevoir de l'action de l'oxide de plomb.

Résumé de la première Partie.

26. Il suit des expériences que nous venons d'exposer :

1°. Que la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxide de zinc, le protoxide

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°. 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°. Puisque la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxide de zinc et le protoxide 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 oxides 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'il 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'en-

suivra que ce liquide n'exerce pas d'action chimique dans certaines saponifications, abstraction faite de son action sur le principe doux (1).

(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-faible 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

4°. L'opération de la saponification ainsi généralisée, fait voir que la préparation des emplâtres par l'oxide de plomb, est une véritable saponification. Cet oxide ayant sur la graisse la même action que la potasse et la soude, il s'ensuit qu'à la rigueur, on pourrait faire des emplâtres avec la graisse provenant d'un savon alcalin : seulement il faudrait tenir compte des proportions relatives de la graisse et de l'oxide, et savoir quelle est la quantité de graisse que l'oxide employé peut saponifier ; car il peut y avoir dans les emplâtres une portion de graisse non saponifiée.

graisse fluide et le principe doux, il s'en suivra 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'oxigène et certains acides, très-différens des alcalis, produisent cependant sur la graisse des changemens analogues ; et nous pensons que ces suppositions étaient nécessaires pour prévenir des objections qu'on aurait pu opposer à notre théorie de la saponification.

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 oxides 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'avait 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 affaiblis par une trop grande quantité d'eau. Il me semble que c'est par une affinité de ce genre, que les alcalis faibles 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.

DEUXIÈME 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 restait à reconnaître quelle était la quantité de graisse qu'un poids donné d'alcali pouvait saponifier.

I^{re}. EXPÉRIENCE.

28. 20 grammes de graisse de porc qui se seraient réduits à 19^g.115 de graisse saponifiée, ont été tenus pendant cinquante heures au moins avec de l'eau bouillante, dans laquelle il y avait 3^g.120 de potasse pure; conséquemment la graisse saponifiée qui pouvait se produire, était à l'alcali dans le rapport de 100 à 16.36 (1). On obtint

(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. (*Voy. à la suite du Mémoire, une note sur la composition du savon de graisse de porc et de potasse.*)

une masse gélatineuse, demi-transparente, parfaitement homogène, entièrement soluble dans l'alcool bouillant. Cette solution ne rougissait pas le tournesol; elle se prit en gelée par le refroidissement, la masse savonneuse était soluble en totalité dans l'eau bouillante: seulement la solution était 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 paraît nécessaire toutes les fois qu'on veut obtenir un savon aussi dur que possible; car dans le cas contraire, l'eau agit 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.

IIe. EXPÉRIENCE.

30. Je fis bouillir pendant plus de soixante heures 20 grammes de graisse dans une eau qui contenait 1^g.56 de potasse pure. Conséquemment la graisse saponifiée qui pouvait être produite était à la potasse réelle ; ; 100 : 8.18. Je ne remplaçais l'eau qui se vaporisait que quand la matière était presque à siccité. Je finis par obtenir une masse homogène qui avait les propriétés suivantes : elle était presque entièrement soluble dans l'alcool bouillant ; la solution n'avait aucune action sur le tournesol : elle se troublait abondamment par le refroidissement. Je la fis bouillir dans 5 décilitres d'eau ; il se sépara une *matière grassé fluide* à la surface de la liqueur ; je jettai les matières sur un filtre, Le liquide filtré fut concentré : il tenait, 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 pa-

(1) Il était coloré en jaune par un peu de savon qui s'était altéré pendant l'opération.

raitrait qu'il s'était 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 était 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 tachait pas le papier aussi facilement que la graisse ordinaire. L'ayant traitée par l'alcool, je me convainquis qu'elle était formée de *graisse non altérée* (1), d'une petite quantité de *sur-savons de margarine et de graisse fluide*, et d'un atôme de *principe verdâtre*.

(1) Cette graisse m'a paru un peu moins fusible que la graisse ordinaire; elle n'avait aucune action sur le tournesol; elle ne laissa qu'un atôme de chaux par l'incinération.

B. *Émulsion épaisse.*

33. Elle fut jetée sur un filtre ; la liqueur qui passa était légèrement laiteuse et contenait un peu de savon alcalin. La matière restée sur le filtre était 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 lavage, il resta une matière peu soluble dans l'alcool, qui avait les propriétés principales de la graisse non saponifiée ; j'obtins du premier lavage refroidi un dépôt pulvérulent de nature grasse. Il était moins fusible que la graisse, cristallisait en aiguilles, n'était pas très-soluble dans l'alcool, ne rougissait 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 *sur-savon de margarine*. Ils retenaient en dissolution, 1°. *une graisse fusible* à 25° centigrades environ, qui paraissait avoir été saponifiée, car elle rou-

gissait fort la teinture de tournesol, et était très-soluble dans l'alcool; elle ne laissa qu'une petite quantité de potasse par l'incinération; 2°. *un peu de savon alcalin soluble dans l'eau*; 3°. *des atômes de graisse non altérée et de sur-savon de margarine.*

34. Il est évident que dans l'expérience précédente, la potasse n'avait saponifié que la quantité de graisse qu'elle peut convertir en savon saturé d'alcali; car il est vraisemblable que les sur-savons trouvés dans la matière insoluble dans l'eau (31), s'étaient séparés du savon par l'action de ce liquide sur le savon. 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 sur-savons. La seconde expérience m'a mis à même d'observer que de la graisse non saponifiée peut former avec du sur-savon 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 que l'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. Dans mon premier Mémoire sur les corps gras, j'ai dit que les savons de margarine et de potasse étaient 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

(1) Acide muriatique 36.6
 Potasse. , . . . 63.4.

On voit que la margarine sature dans la première combinaison, une quantité de base qui contient trois d'oxygène (1).

§. 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 était le savon de margarine, saturé de soude, a été soumise à la presse entre des papiers joseph, afin d'en séparer la liqueur,

(1) Potassium	83
Oxygène.	17.

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 décomposée par l'acide muriatique, ont donné 1^g.76 de margarine parfaitement sèche, et 0^g.42 de muriate de soude qui représentent 0^g.224 de base, en admettant dans le sel marin 46.6 d'acide, et 53.4 de soude; par conséquent le savon de soude serait 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 admettre ce nombre, parce qu'il est évident que la pression du savon entre des papiers, n'avait pas suffi pour en séparer tout l'alcali qui était 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,

(1) Sodium.	74.34
Oxygène,	25.66.

traité par l'eau, je fis bouillir deux fois de suite dans ce liquide la matière nacrée, dont j'ai parlé n°. 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 contenait

Margarine.	100
Soude.	9.82

c'est-à-dire, à très-peu près les 5/5 de l'alcali contenu dans la combinaison saturée. Pour savoir si la matière nacrée éprouverait 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 traitée et parfaitement desséchés, ont donné 1^g.90 de margarine, et 0^g.21 de muriate de soude qui représentent 0.^g.1121 d'alcali; on a, en

(1) 2 gramm. donnèrent 0^g.335 de muriate de soude, représentant 0.179 de base, et 1^g.84 de margarine,

Margarine.	90.05
Soude.	8.95.

admettant 1^{er}.8879 de margarine sèche,

Margarine. . . .	94.395	100
Soude.	5.605	5.93

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 baryte.

39. Je préparai cette combinaison de la manière suivante. Je fis bouillir de l'eau de baryte 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 baryte qui était 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 atôme de combinaison qu'il déposa par le refroidissement.

40. 2 grammes de savon de baryte donnèrent 0.57 de carbonate de baryte qui représentent 0^s.444 de base (1). Ce résidu combiné à l'acide sulfurique a donné 0^s.680 de sulfate qui représentent 0^s.4488 de baryte (2). Ce qui donne

Margarine.	77.96	100
Baryte.	22.44	28.93.

Cette quantité de baryte contient 5.03 d'oxygène , si 100 parties de cette base contiennent 10.5 d'oxygène.

(1) Acide carbonique.	22
Baryte.	78.
(2) Acide sulfurique.	34
Baryte.	66.

§ 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^g.235 de carbonate de strontiane, qui représentent 0^g.1678 de base (1); et ce carbonate donna 0^g.29 de sulfate qui représentent 0^g.1682 (2) de base. Delà il suit que le savon de strontiane est formé de

Margarine. . . .	83.18	100
Strontiane. . . .	16.82	20.25

Cette quantité de strontiane contient 294 d'oxigène, en admettant 14.5 d'oxigène dans 100 parties de strontiane.

§ V.

Du savon de margarine et de chaux.

42. Je le préparai en mêlant deux solutions aqueuses bouillantes de muriate de

(1) Acide carbonique.	40
. Base.	100.
(2) Acide sulfurique.	42
Strontiane.	58.

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^g.17 de carbonate; lequel décomposé par une forte calcination, laissa 0^g.10 de chaux. Cette chaux ayant été combinée à l'acide sulfurique, donna 0^g.24 de sulfate qui représentent 0^g.0996 (1) de chaux. Le savon de chaux est donc formé de

Margarine.	90.04	100
Chaux.	9.96	11.06 (2).

La chaux contient 3.11 d'oxygène, 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

(1) Acide sulfurique.	58.5
Chaux.	41.5.
(2) Calcium	71.84
Oxygène.	28.16.

précautions que celles dont il a été question à l'article du savon de baryte (31), la combinaison était fluide dans l'eau bouillante. Après qu'elle eût été épuisée par ce liquide, elle fut traitée par l'alcool, le premier lavage était sensiblement acide. Il déposa une quantité notable de savon de plomb par le refroidissement. Le dernier lavage n'était presque pas acide: cependant il se troubla assez abondamment, ce qui m'a fait penser qu'un excès de margarine n'était 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 avait dérangé l'économie de la combinaison, ou que la margarine n'avait pas eu le tems 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 longtems, et je fis dessécher le savon au soleil, puis à la température de 100°. J'en décomposai

1^{rs}.70 par l'acide nitrique; j'obtins 0^{rs}.95 de margarine, qui laissa après avoir été brûlée 0^{rs}.005 d'oxide de plomb, et une quantité de nitrate qui donna 0^{rs}.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 5.93 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 jusqu'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^{rs}.9 de ce savon donnèrent 0^{rs}.635 de margarine sèche, et 0^{rs}.265 de litharge, ce qui donne la proportion suivante :

Margarine.	70.55	100
Oxide de plomb.	29.45	41.73

(1) ^r Plomb	100
Oxigène.	7.7

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'oxygène.

II^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'avait presque pas d'odeur, elle était légèrement colorée en roux; à 2° + 0 elle était encore fluide. Sa pesanteur spécifique était de 0.899, l'eau pesant 1.000. *La graisse fluide B*, presque incolore, avait une odeur rance, une pesanteur spécifique de 0.898; elle se congelait à 6°.

§ I^{er}.*Du savon de graisse fluide et de baryte.*

47. Je mis dans trois décilitres d'eau bouillante plusieurs grammes de *graisse fluide* A avec du carbonate de baryte, et je fis concentrer presque à siccité, il y eut dégagement de gaz acide carbonique, union de la graisse avec la baryte, et dissolution d'un atôme 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 baryte neutre*, qui fut séché au soleil, puis à 100°. 1 gramme de ce savon calciné dans un creuset de platine, laissa 0^g.27 de cendre, laquelle donna 0^g.324 de sulfate de baryte qui représentent 0.21384 de base: donc

Graisse fluide. . .	78.616	100
Baryte.	21.384	27.20.

47 bis. Je répétai la même opération *sur la graisse fluide* B. Les phénomènes furent les mêmes. 0^g.67 de savon donnèrent 0.28

de sulfate qui représentent 0^e.1848 de base :
donc

Graisse fluidé.	0 ^e .6852	100
Baryte.	0 ^e .1848	26.97.

48. On mit de *la graisse fluide B* dans de l'eau de baryte bouillante. On tint les matières en contact pendant deux heures, après quoi on renouvela l'eau de baryte, 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 atôme de graisse fluide. Le savon lavé à l'alcool et complètement desséché, a donné

Graisse fluide.	100
Baryte.	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 baryte 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 baryte l'avait été (47). Les phénomènes furent les mêmes. 0^s.400 de ce savon donnèrent 0^s.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'avait pas dissous toute la graisse fluide qu'il contenait en excès; je le fis bouillir sept autres fois avec l'alcool, le dernier lavage, au lieu d'être acide comme l'avant dernier, était très-légèrement alcalin; 0^s.5 de savon ainsi traité fournirent 0^s.14 de sulfate de strontiane, qui représentent

0^g.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 ramollissait quand on le pétrissait entre les doigts ; chauffé avec précaution sur un bain de sable, il se fondait parfaitement : dans cet état, il était transparent ; en l'incinérant dans une capsule de platine, et reprenant le résidu par l'acide nitrique pour oxider le métal qui pouvait avoir été réduit, on le trouva composé de

Graisse fluide.	100
Protoxide de plomb.	104,08

Pour savoir si ce savon avait été saturé d'oxide, je fis bouillir ce qui m'en restait 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 neutralise une quantité de base qui contient 2.81 d'oxide, 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 contenait

Graisse fluide.	100
Protoxide de plomb.	103.33

Il fut bouilli pendant six heures avec du sous-acétate de plomb qu'on renouvelait de tems en tems. 0^s.58 de savon, traités par l'acide nitrique, ont donné précisément 0^s.27 de graisse fluide, et 0^s.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 longtems 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'unissait 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 baryte, 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 (1). Sa dissolution aqueuse peut se réduire en partie en sur-savon et en alcali ; le sur-savon qui se dépose sera l'objet d'un examen particulier.

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 contenait que des atômes d'acide carbonique et muriatique, et dont l'alcali réel m'était bien connu ; j'ai fait bouillir cette solution avec de la graisse fluide *A*. jus-

(1) J'examinerai en même tems ces questions. 1°. La graisse fluide, telle que je l'ai obtenue, était-elle aussi pure qu'il est possible de la préparer ; ou une substance grasse acide (*) que j'en ai retiré, y existait-elle toute formée ? Dans ce cas, la graisse de porc se convertirait 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 rapporterait 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.

(*) Cette substance cristallisable était moins fusible que la margarine, et avait moins de capacité de saturation que cette dernière.

qu'à saturation. 100 parties de graisse fluide 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 combinaient à 16 de potasse, pour former un savon soluble. Cette quantité d'alcali contient 2.72 d'oxygène (1): quoi qu'il en soit, j'ai tout lieu de penser que le véritable rapport des élémens de savon de graisse fluide, de potasse, est celui de 100 de graisse à 16.58 de base. Celle-ci contient 2.82 d'oxygène. (Voyez la note qui se trouve à la fin 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'al-

(1) Une expérience analogue, faite il y a plus de deux ans, m'avait donné le rapport de 100 à 18.5.

cool, qui tenait 10.11 parties d'alcali pur et des atômes d'acides carbonique et hydrochlorique. Or, 10.11 de soude contenant 2.59 d'oxigène, il s'ensuit que ce résultat s'accorde parfaitement avec l'expérience rapportée au n°. 56, dans laquelle 100 de graisse fluide A ont été dissous par 15.64 de potasse, qui contiennent 2.65 d'oxigène. Si l'on admet que 100 de graisse fluide neutralisent une quantité de soude représentant 2.82 d'oxigène, on aura le rapport de 100 de graisse fluide à 10.98 de soude, au lieu 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 de potasse et de nickel, du muriate de chrôme, j'obtins des savons que je vais faire connaître.

60. *Savon de chaux.* Il était blanc et pulvérulent quand il était sec. Il se fondit à une douce chaleur, et devint demi-transparent. La cendre d'un gramme de savon traité par

l'acide sulfurique , donna 0^s.212 de sulfate , qui représentent 0^s.08798 de chaux: donc

Graisse fluide.	91,202.	100
Chaux.	8.798.	9.64

Cette dernière quantité contient 2.71 d'oxygène.

61. *Savon de magnésie.* Il se ramollissait entre les doigts ; il était en grumeaux un peu translucides. 1 gramme décomposé par la chaleur , donna 0^s.07 de base : donc

Graisse fluide.	93.	100
Magnésie.	7.	7.52

La dernière quantité contient 2.88 d'oxygène , en admettant avec M. Hisinger , que 100 de magnésie renferment 38.3 d'oxygène.

62. *Savon de zinc.* Il était blanc , fusible à une température inférieure à 100°. 0^s.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^s.120 d'oxide : donc

Graisse fluide.	100.00
Oxide de zinc.	14.83,

qui contiennent 2.90 oxygène (1).

(1) Zinc	100
Oxygène.	24.4.

65. *Savon de cuivre.* Il était d'un beau vert; la chaleur du soleil le faisait couler. A 100°. il était parfaitement fluide; il fut séché au bain de sable jusqu'à ce qu'il présentât une fonte bien tranquille, dans laquelle on n'apercevait pas de globules aqueux; ensuite on en prit 8^s.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 avait 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^s.115 de péroxide, par conséquent le savon était formé de

Graisse fluide.	100
Peroxide de cuivre.	13.95

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

(1) Cuivre.	100
Oxigène.	25.

la chaleur, au peroxyde 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 longtems à se séparer du liquide où il s'était 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 pouvait avoir contractée par son exposition à l'air, ne contribuait pas à lui donner cette couleur; car il ne serait pas impossible que ce savon fût bleu dans son état de pureté.

66. *Savon de nickel.* Ainsi que le précédent, il fut longtems à se séparer de la liqueur où il s'était formé. Il était d'un vert-jaune très-agréable.

67. *Savon de chrome.* Il était 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 troisième 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'aua-

lyse 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^s.70 de ce savon, décomposé par l'acide hydrochlorique, donnèrent 3^s.77 de graisse saponifiée et 1^s.54 de muriate de potasse, qui représentent 0^s.8495 d'alcali: donc

Graisse saponifiée.	100
Potasse.	22.53

Ce savon contenait 18.95 d'eau pour 100.

2. Une portion de savon fut soumise de nouveau à la presse, et cela à plusieurs reprises. 1 gramme de savon ainsi pressé donna 0^s.724 de graisse saponifiée, et 0^s.25 de muriate de potasse qui représentent 0^s.1585 de base: donc

Graisse saponifiée.	100
Potasse.	21.89

Ce savon ne contenait que 11.75 d'eau pour 100.

3. Il me paraît résulter de ces analyse, 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 potsse au plus.

4. J'ai cherché à connaître par la synthèse la composition du savon. En conséquence, j'ai préparé deux solutions aqueuses de potasse dont la quantité d'alcali pur avait 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. Delà il nous paraît suivre que la potasse peut dissoudre une plus grande quantité de graisse saponifiée que celle nécessaire pour la neutraliser; que, par conséquent, le savon neutre de margarine et de

graisse fluide peuvent dissoudre de la margarine et de la graisse fluide, ou des sur-savons 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 baryte 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, il faut en conclure, ainsi que je l'avais 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 étaient

(1) Cela explique comment il arrive que quand on a mêlé une solution alcoolique de sur-savon de graisse fluide ou de potasse avec du tournesol, l'addition de l'eau fait passer au bleu la couleur rouge du mélange, sans précipiter du sur-savon, au moins sur-le-champ. Voy. mon second Mémoire, n^o. 28.

dissous à chaud par 10.29 de soude , qui tenait un peu d'acide hydro-chlorique.

7. Si la proportion de la margarine et de la graisse fluide dans la graisse saponifiée était connue, rien ne serait 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 connaissance, 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'avais pensé qu'en lavant le savon de potasse avec une eau saturée de muriate de potasse on pourrait en séparer l'excès d'alcali, mais il s'est présenté, dans le cours de cette expérience, plusieurs difficultés qui m'ont obligé d'ajourner ce travail.

EXAMEN COMPARÉ

De l'intensité d'action que la force répulsive extraordinaire du spath d'Islande exerce sur les molécules lumineuses de diverses couleurs ;

PAR M. BIOT.

Lu à la Société d'Arcueil, le 7 novembre 1813 (1).

En comparant la rapidité des oscillations que les molécules lumineuses de couleurs diverses exécutent lorsqu'elles traversent certains cristaux, j'ai fait voir que, dans ces cristaux, la force répulsive qui produit la polarisation extraordinaire, agissait avec plus d'intensité sur les molécules violettes que

(1) Ce Mémoire était destiné à paraître dans une autre collection, dont la publication est retardée indéfiniment par des accidens de libraire. Il était depuis longtems imprimé ; et je l'ai transporté ici sans aucun changement.

sur les bleues , sur les bleues que sur les vertes , et ainsi de suite jusqu'aux molécules rouges qui tournent avec le plus de lenteur. La réfraction extraordinaire étant intimement liée avec la polarisation , il est naturel de penser qu'elle s'exerce aussi dans le même ordre sur les molécules lumineuses diverses , et en cela elle s'accorde avec la réfraction ordinaire (1). Je vais aujourd'hui prouver la même chose pour le carbonate de chaux rhomboïdal , non pas , à la vérité , par la théorie des oscillations , puisqu'il paraît que la lumière , en traversant ce cristal , se range suivant des directions fixes , du moins dans les limites d'épaisseur et de force répulsive où on l'a jusqu'à présent étudié (2) ; mais je parviendrai au même but en partant d'un autre phénomène que Malus a décrit dans son ouvrage sur la double réfraction , pag. 201. Voici en quoi il consiste.

(1) Je désigne ici , pour abrégé , chaque espèce de molécules lumineuses , par la sensation particulière qu'elle produit sur nos organes , quoiqu'elles ne soient en elles-mêmes ni violettes ni rouges , puisque ce que nous appelons *la couleur* n'est que l'expression du mode suivant lequel notre œil en est affecté.

(2) Depuis l'époque où je lus ce Mémoire , je suis parvenu à atténuer assez l'épaisseur et la force répul-

Lorsqu'un rayon de lumière directe tombe perpendiculairement sur la face naturelle d'un rhomboïde de spath d'Islande, il s'y divise en deux faisceaux ; l'un, que l'on nomme *ordinaire*, reste perpendiculaire aux faces du rhomboïde et traverse son épaisseur sans éprouver ni déviation ni dispersion, l'autre, que l'on appelle *extraordinaire*, éprouve une réfraction qui s'exerce dans le plan de la section principale, et le rejette vers le petit angle solide du rhomboïde. En même tems ce faisceau est dispersé de manière que les rayons violets s'écartent plus de la normale que les rayons rouges. Parvenus à la seconde surface, ils en sortent tous parallèles entre eux et à leur direction primitive d'incidence ; mais comme leurs points d'émergence sont écartés les uns des autres à cause de l'épaisseur du cristal, ils conservent dans le faisceau émergent la même distribution de couleurs que nous venons d'indiquer.

sive du spath d'Islande et de l'arragonite, pour y rendre aussi les oscillations sensibles par le sens de polarisation des faisceaux ; ce résultat qui étend à tous les cristaux les lois que j'avais d'abord constatées sur les forces répulsives les plus faibles, conduit pour le spath d'Islande aux-mêmes conséquences que j'établissais ici par induction.

Si l'on incline le rayon incident sur la surface du rhomboïde, en le maintenant toujours dans le plan de la section principale, les deux faisceaux ordinaire, extraordinaire, restent toujours dans ce plan ; mais les lois de leur dispersion sont bien différentes.

Dans le faisceau ordinaire, quelle que soit l'incidence, les rayons violets sont toujours les plus réfractés, par conséquent les plus rapprochés de la normale, et les rayons rouges, au contraire, en sont les plus éloignés.

Quant au faisceau extraordinaire, si l'on part de l'incidence perpendiculaire, et que l'on incline peu-à-peu le rayon incident sur la surface du rhomboïde, de manière que le rayon réfracté s'approche toujours du petit angle solide de la seconde face, on voit d'abord les rayons violets plus éloignés de la normale que les rayons rouges, comme nous l'avons dit tout-à-l'heure ; en sorte qu'à comparer ce spectre avec celui du faisceau ordinaire, l'ordre des couleurs se trouve renversé. Mais à mesure que l'incidence augmente, l'étendue de cette dispersion extraordinaire diminue, et les rayons violets se rapprochent des rayons rouges. Il arrive

enfin un terme où les uns et les autres coïncident sensiblement ; en sorte qu'alors le faisceau extraordinaire paraît acromatique. Cela arrive, selon les observations de Malus, lorsque l'angle d'incidence, compté de la normale, est d'environ 40° : au-delà de ce terme, les rayons violets extraordinaires se rapprochent plus de la normale que les rayons rouges, et l'ordre de dispersion est le même que dans le faisceau ordinaire, l'étendue étant toutefois différente.

Cette inversion de couleurs n'a lieu que d'un seul côté de la normale, lorsque le rayon réfracté est rejeté vers le petit angle solide de la seconde surface ; car, lorsqu'il se dirige du côté du grand angle solide, l'ordre des couleurs y est le même que dans le rayon ordinaire. Quoique Malus n'ait point énoncé cette distinction dans son ouvrage, on peut cependant la conclure de l'exemple qu'il a rapporté ; car, parmi les incidences qui précèdent et qui suivent l'inversion des couleurs, il cite celle dans laquelle l'axe moyen du faisceau extraordinaire reste parallèle au rayon incident. Or, d'après la théorie, comme d'après l'expérience, ce parallélisme ne peut avoir lieu que d'un seul côté de la normale, du côté où le rayon

réfracté se dirige vers le petit angle solide du rhomboïde. On verra bientôt pourquoi c'est aussi de ce côté seulement que se produit l'inversion des couleurs.

Malus, en rapportant ce phénomène dans son ouvrage, a fait voir qu'il était compatible avec les lois analytiques de la double réfraction. On conçoit, en effet, qu'une pareille inversion ne saurait avoir lieu dans la réfraction ordinaire, qui n'introduit pour chaque espèce de molécules lumineuses qu'une seule constante dont la valeur détermine invariablement sous toutes les incidences l'ordre de la dispersion; mais l'inversion peut avoir lieu dans la réfraction extraordinaire à causes des deux constantes arbitraires qui entrent dans l'expression de la déviation de chaque rayon. Aussi, en établissant la condition de la coïncidence des rayons extrêmes, et l'admettant comme possible et comme satisfaite, Malus en déduit très-bien que l'ordre des couleurs dans les incidences plus petites et plus grandes sera opposé. Mais il n'est point entré dans l'examen de la cause physique du phénomène, et par conséquent il n'a pas pu en déduire l'ordre d'intensité suivant lequel la force répulsive extraordinaire agit sur les molécules

lumineuses de couleur diverse : c'est ce que je me propose de faire ici.

Pour cela , je considère d'abord un rayon blanc LI (*fig. 1*), qui tombe perpendiculairement sur la première surface d'un rhomboïde de spath d'Islande, dont la section principale est représentée par le rhombe $SS'S''S'''$. Dans ce cas, la force réfringente ordinaire, toujours perpendiculaire aux surfaces, ne tend qu'à accélérer la vitesse des molécules lumineuses sans changer leur direction primitive, et par conséquent, si cette force agissait seule, le rayon poursuivrait sa route en ligne droite sans se diviser; mais la force répulsive extraordinaire qui s'exerce sur un certain nombre de molécules lumineuses les enlève à cette direction. Pour prévoir dans quel sens ces molécules seront repoussées, il n'y a qu'à mener par le point d'incidence I une ligne droite IA , parallèle à l'axe SS''' du cristal; et puisque, d'après la théorie de M. Laplace, confirmée en cela par l'expérience, la force répulsive extraordinaire émane de cet axe, on voit que les molécules lumineuses qui céderont à son action, seront poussées vers le petit angle solide S'' du rhomboïde, et prendront définitivement la direction IE , l'angle EIN étant

de $6^{\circ} 12' 40''$ selon les observations de Malus. Ces molécules poursuivront ensuite leur route en ligne droite dans l'intérieur du cristal jusqu'à la distance de la seconde surface à laquelle ces forces attractives et répulsives deviennent de nouveau variables. Là elles subiront de la part de l'axe EA' des répulsions exactement pareilles, mais opposées à ce qu'elles en avaient éprouvé en I , puisque l'effet total de ces répulsions ne dépend que de l'angle $A'EI$ égal à AIE . L'attraction des couches qui produit la réfraction ordinaire sera aussi la même, puisque les deux surfaces d'entrée et de sortie sont parallèles. En conséquence, les molécules lumineuses décriront, en sortant du cristal, des courbes exactement pareilles à celles qu'elles avaient décrites en y entrant; et quand elles se seront entièrement dérobés à l'action des forces que le cristal exerce, elles auront repris des directions exactement parallèles à leur ligne primitive d'incidence.

Or, en examinant le faisceau extraordinaire, soit dans l'intérieur du rhomboïde, soit après sa sortie, on trouve, d'après l'observation de Malus, que les molécules rouges ont été moins écartées de la normale que les molécules violettes. Ici cette normale,

figurée par *IN*, se trouve, relativement aux molécules lumineuses, du même côté que l'axe *IA*, duquel la force répulsive est émanée, quand le rayon a pénétré dans le cristal. Par conséquent, les molécules violettes ont été repoussées plus loin de cet axe que les molécules rouges; et quoiqu'elles se présentassent de la même manière à l'action de la force répulsive extraordinaire, celle-ci s'est exercée plus fortement sur les premières que sur les autres, ce qui est précisément le résultat que je me proposais de démontrer.

Suivons-en maintenant les conséquences. Inclignons le rhomboïde sur le rayon incident comme le représente la *fig. 2*, de façon que le rayon réfracté extraordinairement s'approche davantage du petit angle solide *S''* de la seconde surface. Alors la force réfringente ordinaire change la route des molécules lumineuses en même tems que leur vitesse. Si elles en étaient toutes également déviées, la force répulsive extraordinaire agirait encore sur elles comme tout-à-l'heure; le faisceau *IE* serait encore dispersé dans le même sens que sous l'incidence perpendiculaire, et même il serait plus dispersé que sous cette incidence, parce que l'intensité de la force répulsive augmente avec l'angle *EIA*. Mais cet

effet est contrarié par la dispersion opposée que le rayon lumineux éprouve de la part des forces attractives ordinaires qui agissent inégalement sur les molécules lumineuses de diverses couleurs; car cette dispersion tend à rapprocher les molécules violettes de la normale *IN* plus qu'elle n'en rapproche les molécules rouges. Tant que ce rapprochement ne compensera pas la différence d'énergie de l'axe sur les molécules diverses, l'ordre de dispersion définitif restera le même que sous l'incidence perpendiculaire; mais si l'influence dispersive de la force réfringente ordinaire croît avec l'inclinaison plus que n'augmente la force répulsive de l'axe, comme il paraît que cela arrive dans le cas actuel, la dispersion définitive du faisceau extraordinaire devra s'affaiblir, et les points d'émergence des rayons qui le composent devront se rapprocher. Alors, dans le progrès des incidences, il pourra y avoir un terme où les différences d'attraction compenseront exactement les différences de répulsion exercée par l'axe du cristal sur les molécules lumineuses extrêmes du spectre. Dans ce cas, les points d'émergence des différens rayons qui composent le faisceau extraordinaire seront sensiblement réunis en un seul; et comme d'ailleurs tous

ces rayons, après leur émergence, redeviennent parallèles entre eux et à leur direction primitive d'incidence, il s'ensuit que le faisceau émergent sera sensiblement incolore; tandis que le faisceau ordinaire *IO* continuera d'être dispersé suivant ses lois accoutumées, c'est-à-dire, de manière que les rayons violets s'approchent plus de la normale que les rayons rouges. D'après les observations de Malus, cette compensation s'opère vers l'incidence de 40° . Alors l'angle *EIA*, formé par la rayon extraordinaire avec l'axe, est de $73^\circ 55'$. Enfin, l'incidence augmentant toujours, la déviation initiale, produite par la réfraction ordinaire, l'emporte sur l'influence opposée de la force répulsive émanée de l'axe, et les dispersions définitives des deux faisceaux ordinaire, extraordinaire, sont dirigées dans le même sens.

La même théorie fait voir encore qu'aucune inversion de couleurs ne peut avoir lieu dans le rayon extraordinaire lorsque l'incidence est dirigée de manière qu'il s'écarte de l'autre côté de la normale en allant vers le grand angle solide *S'''*; car alors la force réfringente ordinaire, et la force répulsive émanée de l'axe agissent dans le

même sens, et conspirent pour rapprocher de la normale les rayons violets plus que les rayons rouges. Les couleurs seront donc arrangées selon le même ordre dans les deux spectres, mais elles devront être plus dilatées dans le faisceau extraordinaire sur lequel les deux forces agissent. C'est une particularité que Malus n'a point observée, mais que j'ai vérifiée depuis par d'autres procédés.

En général, on conçoit que pour bien observer ces phénomènes, il faut employer des rhomboïdes fort épais. Celui dont s'est servi Malus avait plus de seize centimètres d'épaisseur. N'en ayant pas eu de semblable à ma disposition, je n'ai pas pu vérifier les limites qu'il a données. Cependant j'ai constaté de nouveau le phénomène principal d'une autre manière, en me servant d'un rhomboïde très-pur qui avait un peu moins d'un décimètre de hauteur, mais qui ayant été poli par l'art, avait ses deux faces opposées légèrement inclinées l'une à l'autre comme le représente la *fig. 3*, où le triangle *SHS'* représente l'espèce de prisme additionnel résultant de cette obliquité. Je plaçais ce rhomboïde à quelque distance d'un petit trou *T*, percé avec une épingle dans une carte que j'avais fixée à un carreau de

ma fenêtre, de manière à laisser passer la lumière des nuées ; puis plaçant mon œil en V tout près de l'autre surface du cristal, je regardais à travers sa substance les deux images du trou. Dans cette disposition, on sait que l'image ordinaire VO est celle qui paraît la plus rapprochée du grand angle solide S , ce qui provient du croisement des deux faisceaux en K , comme on peut aisément s'en assurer par la méthode de M. Monge, en glissant une carte sur la première surface du rhomboïde dans le sens $S''S'''$, et observant que le rayon extraordinaire VE est toujours celui qui disparaît le premier, souvent même, longtems avant l'autre, si l'épaisseur du rhomboïde est suffisamment grande. Or, en plaçant d'abord mon œil de manière que les rayons traversassent le rhomboïde du côté de la normale VN que représente la *fig. 3*, je trouvais que le rayon ordinaire VO était toujours dispersé de manière que les rayons rouges étaient moins déviés et par conséquent plus rapprochés de la normale VN que les rayons violets, ce qui était une conséquence de la forme un peu prismatique de mon cristal. Mais dans le rayon extraordinaire, la force répulsive émanée de

l'axe IA , corrigeait en partie ce défaut, tellement que sous l'incidence presque perpendiculaire, le faisceau extraordinaire paraissait tout-à-fait incolore, et ce n'était qu'en augmentant beaucoup l'incidence, par exemple, comme dans la *fig. 4*, que je parvenais à y développer aussi des couleurs prismatiques qui se trouvaient alors distribuées dans le même sens que pour le faisceau ordinaire : résultats parfaitement conformes au mode d'action de la force répulsive que j'ai déduit des observations de Malus.

Les principes sur lesquels je me suis appuyé dans ce Mémoire, sont tout-à-fait indépendans des limites auxquelles s'étendent les forces qui produisent la réfraction extraordinaire. Il est à la vérité naturel de penser que ces forces ne sont sensibles que dans l'intérieur du cristal, et qu'elle ne commencent même à l'être qu'à une petite profondeur; car il en est ainsi de la polarisation extraordinaire, puisque celle-ci cesse de se produire à un degré de minceur auquel la force réfringente ordinaire est encore complète. Mais quoique cette considération eût pu faciliter la démonstration du résultat que je me proposais d'établir, je n'en ai point fait usage, afin de ne mêler aucune hypo-

thèse avec la certitude des faits. Car quoique la refraction et la polarisation extraordinaires s'accompagnent mutuellement et paraissent liées par les rapports les plus intimes, cependant il se pourrait, à la rigueur, qu'elles ne s'exercassent point dans les mêmes limites, et que la double réfraction, par exemple, commençât d'agir à des profondeurs où la polarisation ne serait pas encore décidée.

S U I T E

Des Expériences pour déterminer les proportions définies dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinées (1);

PAR M. J. BERZELIUS.

3. *Analyse des oxides ternaires.*

5. *L'acide acétique.* Parmi mes expériences sur l'eau de combinaison des sels, j'ai donné deux analyses des acétates : de l'acétate de chaux et de l'acétate de soude, et j'en ai conclu que 100 d'acide acétique neutralisent une quantité de base qui contient depuis 15.71, jusqu'à 15.87 d'oxigène.

J'ai cru convenable de répéter ces expériences, en y apportant encore une plus grande exactitude. J'ai tenu l'acétate de chaux pendant plusieurs heures à la plus haute température à laquelle on puisse l'exposer sans

(1) *Annals of philos.*, tom. XXVI.

courir le risque de sa décomposition. 10 parties de ce sel brûlées dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il ne soit resté que la pure chaux vive, ont laissé un résidu de 3.54 : ainsi l'acétate de chaux est composé de

Acide acétique.	64.6	100
Chaux.	33.4	54.8

Ces 54.8 parties de chaux contiennent 15.43 d'oxygène. J'ai pris des cristaux très-purs d'acétate de plomb, je les ai réduits en poudre, et je les ai mis dans le vide avec l'acide sulfurique pendant quarante-huit heures. J'ai choisi cette méthode, parce que l'acétate de plomb subit une légère décomposition à l'air ouvert, en attirant l'acide carbonique et en laissant dégager un peu d'acide acétique ; et lorsqu'on applique de la chaleur, une partie de l'acide acétique s'évapore avec l'eau. Dans trois différentes expériences, la perte de poids a été de 14.29, 14.52 et 14.5 sur 100. Ces variations dépendent de l'impossibilité où l'on est de déterminer lorsque toute l'humidité retenue mécaniquement est dissipée, et que le sel commence à s'effleurir. Le sel, effleuré de cette manière, lorsqu'il est échauffé dans

une cornue, ne laisse dégager ni eau, ni acide acétique (j'entends avant de commencer à se décomposer), sans doute parce que l'acide acétique, comme beaucoup d'autres acides, ne peut exister dans un état séparé, lorsqu'il est entièrement privé d'eau ou de quelqu'autre oxide avec lequel il puisse se combiner.

100 parties d'acétate effleuri, analysées par la combustion, et en dégagant l'acide acétique par le moyen de l'acide nitrique, puis en décomposant le nitrate par la chaleur, ont produit dans différentes expériences, de 68.0 jusqu'à 68.52 d'oxide de plomb : delà, il est composé de

Acide acétique .	26.97	31.48	100.100
Oxide de plomb.	58.71	68.52	217.662
Eau	14.32		53.140
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	

Mais $217.66 \times 3 = 532.98$ qui différent très-peu de l'analyse de l'acétate de chaux. L'oxigène de 53.14 d'eau est 46.9; mais $15.56 \times 3 = 46.68$, c'est-à-dire, que l'eau contient trois fois autant d'oxigène que la base.

Pour trouver le nombre des volumes de

l'oxygène dans l'acide acétique, j'ai examiné le sous-acétate de plomb. On sait que l'acétate de plomb digéré sur l'oxide de plomb, en dissout une portion et forme un sous-acétate soluble, pendant qu'une grande partie de l'oxide de plomb est convertie en une poudre blanche, volumineuse, peu soluble dans l'eau et qui contient un sous-acétate avec une grande proportion de base.

Le sous-acétate soluble attire avec avidité l'acide carbonique de l'atmosphère, et ne peut être concentré dans des vaisseaux ouverts. Pour l'obtenir sous forme sèche, j'ai exposé une solution de sous-acétate de plomb dans le vide avec l'acide sulfurique. Lorsqu'une moitié du liquide a été évaporée, j'ai trouvé une grande quantité de matière blanche, non cristallisée, déposée au fond : j'ai retiré cette matière du liquide, je l'ai lavée dans l'alcool, après cela je l'ai séchée dans le vide avec l'acide sulfurique.

Le sous-acétate ainsi préparé, lorsqu'on le chauffe dans une cornue, ne donne aucun indice d'humidité, et, par conséquent, il ne contient point d'eau combinée. Analysé par la combustion, il donne 86.77 par 100 d'oxide de plomb.

Le liquide dont ce sel a été déposé, lors-

qu'on le mêle avec l'alcool, laisse précipiter une nouvelle portion de sel qui donne le même résultat que le précédent; ainsi ce sous-sel est composé de

Acide acétique. .	13.23	100
Oxide de plomb.	86.77	656
	100.00	

Maïs $217.66 \times 3 = 652.98$ qui diffèrent très-peu de 656. Il suit de là que dans ce sous-sel, l'acide est combiné avec trois fois autant de base que dans l'acétate.

Le sous-acétate au *maximum*, qui se forme lorsqu'on fait digérer le sous-acétate précédent avec plus d'oxide de plomb, peut à peine s'obtenir de cette manière dans un état de pureté. Je l'ai préparé en mettant un grand excès d'ammoniaque caustique, dans la solution concentrée du sous-acétate précédent : le mélange était d'abord transparent; mais il déposa bientôt une grande quantité de sous-acétate au *maximum*.

Je le séparai par un filtre et le lavai bien avec l'ammoniaque et l'eau; il fut, après cela, séché dans le vide; échauffé un peu au-dessus de 212° . dans le vide, il se dégagèa 3 pour 100 de son poids d'eau, et il

prit une teinte légèrement rougeâtre. Les 97 parties de résidu analysées par la combustion, laissèrent 91.3 par 100, d'oxide de plomb; ainsi ce sel est composé de

Acide acétique. . .	5.70	100
Oxide de plomb . . .	91.30	1608
Eau	3.00	53

Ici l'acide est combiné avec six fois autant de base que dans l'acétate neutre, et l'eau de combinaison contient moitié autant d'oxigène que l'oxide de plomb.

1.06 parties d'acétate de plomb effleuri, équivalant à 0.333 d'acide acétique, ont produit par la combustion 0.18 d'eau et 0.574 d'acide carbonique. Il s'ensuit que 100 d'acide acétique sont composés de

Hydrogène.	6.55
Carbone.	46.83
Oxigène.	46.82
	<hr/>
	100.00

Or, $15\ 56 \times 3 = 46.68$. il suit delà que l'acide acétique contient trois volumes d'oxigène. Les autres nombres correspondent avec quatre volumes de carbone et six vo-

lumes d'hydrogène. Supposant donc l'acide acétique composé de $6 H + 4 C + 3 O$, sa composition sera comme il suit :

Hydrogène.	6.195
Carbone.	46.871
Oxigène.	<u>46.934</u>
	100.000

La capacité réelle de saturation de cet acide est 15.63, au lieu de 15.56 qui résultent de l'expérience.

Il y a une approximation entre les résultats de Gay-Lussac et de Thenard et les miens. Selon eux, 100 d'acide sont composés de 5.629 d'hydrogène, 50.222 de carbone et 44.147 d'oxigène. Mais quand nous considérons que leurs expériences ont été faites avec l'acétate de baryte, qui, à juger par la quantité de baryte qui s'y trouvait, devait contenir une quantité d'eau déterminée dont l'oxigène était égal à celui de la baryte, nous apercevons qu'ils doivent avoir obtenu beaucoup plus d'hydrogène que mes expériences n'en indiquent, au lieu d'une plus petite quantité. Probablement leurs boulettes avaient été tellement séchées, que non-seulement toute l'humidité en avait été dissipée, mais

que même une portion de l'hydrogène de l'acide avait été oxidée (1).

6. *L'acide gallique.* Il est difficile d'obtenir l'acide gallique pur. Celui que j'ai employé a été obtenu en laissant l'infusion de noix de galle exposée à l'influence de l'air. Les petits cristaux obtenus de cette manière ont été dissous dans l'eau et soumis à une nouvelle cristallisation. J'ai exposé ces cristaux dans une petite cornue à une chaleur modérée : ils ont commencé par donner de l'eau ; après cela, ils se sont sublimés, et ont laissé une masse brune-noirâtre, dans laquelle il était aisé de reconnaître la présence du tannin ; de sorte que ces cristaux étaient composés d'acide gallique et de tannin. L'acide sublimé était sans couleur ; il avait une saveur amère et une odeur un peu empireumatique, due sans doute à une portion de tannin qui avait été décomposée par la chaleur.

L'acide sublimé n'altère pas la couleur du tournesol. Il se dissout promptement dans

(1) On doit se rappeler que MM. Guy-Lussac et Thenard ont séché toutes leurs boulettes à la température de l'ébullition de l'eau.

(Note du traducteur.)

l'eau, et sa solution noircit immédiatement une dissolution de fer; mais il ne décompose pas les carbonates terreux : il décompose les carbonates alcalins ; et si le mélange contient un excès d'alcali, il devient promptement brun. Cette décomposition ne paraît pas avoir lieu sans le contact de l'air.

En conséquence de la propriété qu'a l'acide gallique d'être décomposé par l'influence des bases avec lesquelles il est combiné, il est difficile d'obtenir un gallate qui ne soit pas un peu altéré. Pour obtenir un gallate de plomb aussi pur qu'il est possible, j'ai dissous l'acide gallique dans une très-petite quantité d'eau, et j'y ai ajouté du carbonate d'ammoniaque sous forme solide ; j'ai mis après cela le mélange sous le récipient d'une machine pneumatique, avec de l'acide sulfurique. Lorsque l'ammoniaque a cessé de faire effervescence, j'ai pompé l'air : le surplus de l'ammoniaque s'est dégagé d'abord, et l'eau s'est ensuite évaporée. La masse saline restante avait une couleur jaunâtre ; je l'ai dissoute dans l'eau chaude, et j'ai versé cette dissolution dans une solution bouillante de nitrate de plomb. Tout étant mis dans un flacon qui en fut rempli, fut mis en digestion jusqu'à ce que le gallate de

plomb prit la forme de grains qui se séparèrent promptement du liquide; je décantai le liquide et je remplis le flacon d'eau bouillante. Je répétai cette opération jusqu'à ce que le gallate fût suffisamment lavé; je le plaçai alors sur un filtre et le pressai en le comprimant d'abord entre des feuilles de papier à filtrer et après cela je le mis dans le vîde.

Le gallate de plomb, ainsi obtenu, formait une poudre blanche, cristalline avec une nuance de gris. Après avoir été exposée à l'air pendant quelques jours, elle devint brune; mais les expériences analytiques ont été faites aussitôt qu'elle est devenue sèche.

200 de gallate de plomb ont formé 172.1 de sulfate de plomb, équivalant à 127 d'oxide de plomb: d'où il suit que le sel est composé de

Acide gallique. . .	36.5.	100
Oxide de plomb. .	63.5.	173.97

L'analyse par la combustion a donné seulement 63 pour 100 d'oxide de plomb. L'oxigène dans 113.97 d'oxide de plomb est 12.44.

Le gallate de plomb n'est pas facilement décomposé par l'ammoniaque: il faut que

cet alcali soit concentré et chaud. J'ai obtenu par ce moyen un sous-gallate qui, étant séché à la température de 230°. dans le vide où il a déposé son eau de combinaison, a donné par la combustion, 84.08 par 100 d'oxide de plomb. Il est donc composé de

Acide	15.92.	100
Base	84.08.	528
	100.00	

Mais $173.97 \times 3 = 521.91$: delà, dans le sous-gallate, l'acide est combiné avec trois fois autant de base que dans le gallate neutre.

Une partie de gallate de plomb, équivalant à 0.365 d'acide, a produit par la combustion 0.1568 d'eau et 0.77 d'acide carbonique. Ces quantités indiquent 5.05 d'hydrogène par 100, et 57.37 de carbone : delà l'oxigène est 37.68.

0.4 d'acide gallique liquéfié ont produit par la combustion, 0.17 d'eau, équivalant à 4.774 par 100, d'hydrogène et 0.833 d'acide carbonique, équivalant à 56.64 de carbone. La différence entre ces deux résultats est due à la décomposition de l'acide gallique, par le moyen de laquelle la quantité de carbone est accrue. Cet acide est donc com-

posé de

Hydrogène.	5.00
Carbone.	56.64
Oxigène.	38.36
	<hr/>
	100.00

Mais $12.44 \times 3 = 37.32$, qui approchent de très-près du résultat de la première expérience. Si ces 38.36 sont trois volumes, nous trouvons que le carbone et l'hydrogène constituent chacun six volumes, de manière que l'acide gallique est composé de $6 H + 6 C + 3 O$, ce qui donne par 100

Hydrogène.	5.02
Carbone.	56.96
Oxigène.	38.02
	<hr/>
	100.00

Il suit de tout ceci que si l'on enlève deux volumes de carbone de l'acide gallique, il devient acide acétique; si après cela on enlève deux volumes d'hydrogène, le restant sera l'acide succinique.

Thenard et Gay-Lussac, dans leurs Recherches phis. chim. tom. 11 p. 321, ont établi trois lois pour les combinaisons végétales :
1°. qu'une substance est acide lorsque son oxigène a, avec son hydrogène un plus grand

rapport qu'il n'en existe dans l'eau entre ces deux substances ; 2°. qu'une substance est résineuse, huileuse ou alcoolique, si son oxygène a, avec son hydrogène, un rapport plus faible que dans l'eau ; 3°. que toute substance végétale dans laquelle son oxygène se trouve avec son hydrogène dans le même rapport que dans l'eau, est analogue au sucre, à la gomme, à l'amidon, au bois. L'analyse de l'acide acétique et de l'acide gallique fait voir quelle valeur on doit attacher à la première et à la dernière de ces lois. Nous trouverons ensuite par l'analyse de l'acide benzoïque que la seconde loi est également erronée.

Avant d'aller plus loin, il sera nécessaire de faire quelques observations sur les substances qui ont été analysées : elles sont toutes composées d'un petit nombre de volumes, si on les compare avec celles qui suivront ; de manière que la simple addition d'un volume ou atôme de l'un des élémens, peut produire un grand changement dans la composition. C'est là la raison pour laquelle le plus grand nombre des acides végétaux ne constituent pas des genres de substances analogues ayant le même caractère générique ; mais ils diffèrent en quelques points, et ils

doivent être considérés comme différentes espèces du même genre. Il n'y a qu'un acide acétique, un acide gallique ; et vu que ces corps se trouvent dans le règne végétal, ils constituent absolument la même substance.

Si le nombre des volumes croît dans les oxides ternaires, ils acquièrent la propriété de produire un certain nombre de variétés ou des espèces différentes du même genre, qui paraissent devoir leur origine à l'adhésion d'un ou de plusieurs volumes de l'un des élémens. Cette addition cependant, en conséquence du grand nombre de volumes de l'élément combiné dans la substance, ne produit qu'une altération insensible dans sa composition, si l'on ne considère que 100 parties.

Nous avons donc différentes espèces de tannin, de gomme, de sucre, etc. ; et j'ai placé l'analyse de l'acide muqueux (saccharique) et l'acide benzoïque parmi les substances qui forment des genres et des espèces, parce que je pense qu'il est probable qu'il y a d'autres acides qui n'en diffèrent que comme espèces différentes. J'ai trouvé, par exemple, que l'acide sébacique que l'on trouve dans les produits de la distillation des substances grasses, possède tous les

caractères chimiques de l'acide benzoïque, mais qu'il en diffère un peu, ce que je suppose être dû à la présence de corps étrangers dont je n'ai pu le délivrer. Il est possible qu'il diffère de l'acide benzoïque, comme le tannin du chêne diffère de celui du cachou, ou de l'uva ursi.

Je n'entreprendrai pas à présent de déterminer la différence de composition des espèces : de telles expériences paraissent trop délicates pour être exécutées avec succès avant que les différences génériques soient connues ; c'est donc vers elles que j'ai dirigé mes premiers efforts.

7. *L'acide muqueux (sac lactique) (1)*. Le mucate de plomb est facilement décomposé

(1) Le nom *acide muqueux* est très-impropre, parce qu'il indique un acide en *eux*, qui ne peut exister sans un autre acide en *ique*, avec le même radical. Je ne me suis cependant pas hasardé à le changer, parce que j'ai pensé qu'*acide mucique* pourrait paraître ridicule ; j'appellerai cependant ses sels des *mucates*.

*Je suis surpris que M. Berzelius n'ait pas pensé à avoir recours à l'ancien nom *acide sac lactique*, qui est très-propre, et qui rappelle l'origine de sa découverte. Je l'ai employé depuis que je me suis aperçu de l'absurdité du terme *muqueux*.*

(Note de M. Thomson.)

à une température qui n'agit pas sur les autres sels végétaux : il devient brun ; et , lorsqu'après cela , on le traite avec l'ammoniaque , cet alcali prend une couleur jaune. La même chose arrive à l'acide pur. Il faut donc beaucoup de circonspection pour obtenir ces substances suffisamment sèches , sans qu'elles subissent aucune décomposition.

100 parties de mucate de plomb , analysées par la combustion , ont donné de 51.4 à 51.66 d'oxide de plomb. Delà , 100 d'acide saturent de 105.73 à 106.87 d'oxide de plomb , et le mucate de plomb est composé de

Acide.	48.33	100.00
Oxide de plomb.	51.66	106.87
	<hr/>	
	99.99	

Suivant ces expériences , l'acide muqueux doit saturer une quantité de base qui contient de 7.56 à 7.64 d'oxigène.

Le mucate de plomb , traité par l'ammoniaque , a produit un sous-mucate , mais qui était d'une consistance si visqueuse , qu'il était impossible de le séparer du liquide , avant qu'une partie eût absorbé l'acide car-

bonique; de sorte que j'ai été obligé d'en abandonner l'analyse.

0.353 d'acide muqueux ont produit par la combustion, 0.149 d'eau, et 0.393 d'acide carbonique. Cela fait 5.26 par 100 d'hydrogène, et 62.84 d'oxygène.

Une partie de mucate de plomb, équivalant à 0.4853 d'acide, a produit 0.21 d'eau, 0.594 d'acide carbonique; ce qui nous donne pour 100

Hydrogène.	5.105
Carbone.	33.430
Oxygène.	61.465

Maintenant, $7.61 \times 8 = 61.28$. Il suit delà que l'acide doit contenir huit volumes d'oxygène. Les autres élémens approchent de six volumes de carbone et de dix d'hydrogène; ce qui donnerait la composition suivante de l'acide

Hydrogène.	5.018
Carbone.	34.164
Oxygène.	60.818
	<hr/>
	100.000

Mais il y a quelque raison de soupçonner que l'hydrogène contenu dans cet acide est

de neuf volumes au lieu de dix, d'autant plus que je n'étais pas sûr que, ou le mucate ou l'acide muqueux lui-même fussent entièrement secs. J'ai jugé nécessaire d'examiner cet objet de la manière suivante. J'ai chauffé le mucate de plomb, jusqu'à ce qu'il ait perdu toute sa couleur blanche par la déshydrogénisation. Le mucate analysé a donné 32.1 par 100 d'oxide de plomb. Brûlé dans l'appareil dont on a fait souvent mention, il a donné 4.7 d'hydrogène par 100 du poids de l'acide, et 36 de carbone. En supposant que l'acide muqueux est composé de $9H + 6C + 8O$, il doit contenir 4.54 par 100, d'hydrogène, et 34.39 de carbone; mais 4.54 est moins que 4.7 que l'acide (déjà un peu brûlé) a produit. Par conséquent, cet acide doit contenir plus que neuf volumes d'hydrogène; par conséquent la composition de l'acide doit être $10H + 6C + 8O$, et l'excès d'hydrogène et d'oxigène trouvé dans l'analyse doit être dû à l'humidité. Gay-Lussac et Thenard ont trouvé que l'acide muqueux est composé de 3.62 sur 100, d'hydrogène, de 33.69 de carbone, et de 62.69 d'oxigène. Cela diffère peu de mon résultat, excepté à l'égard de l'hydrogène.

Quand on compare les analyses de l'acide tartarique et de l'acide muqueux, on trouve entre eux si peu de différence, que l'on doit regarder leur composition comme ayant beaucoup d'analogie; cependant nous voyons par l'analyse du mucate de plomb, et par la capacité de saturation de l'acide muqueux, que l'arrangement de leurs atômes est très-différent.

8. *L'acide benzoïque.* Le benzoate de plomb forme une poudre cristalline, légère, faiblement soluble dans l'eau. Quand on le chauffe à une température un peu plus haute que celle de l'eau bouillante, il se fond et abandonne 3.85 d'eau sur 100. Si la chaleur est trop longtems continuée, ou si on l'éleve un peu plus, une portion de l'acide commence aussi à s'évaporer. Il faut, par conséquent, employer une cornue pour déterminer l'eau de combinaison de ce sel: car si un peu d'acide vient à se sublimer, il se fixe à la partie supérieure de la cornue.

Trois parties de benzoate de plomb fondu avec précaution, et traité avec l'acide sulfurique délayé par l'alcool, ont produit 1.933 de sulfate de plomb, équivalant à 1.4505 d'oxide de plomb. Ainsi le benzoate de

plomb est composé de

Acide benzoïque. .	51.65	49 66	100
Oxide de plomb. .	48.35	46.49	93.61
Eau.		3 85	
		<hr/>	
	100.00	100.00	

Ces 46.49 d'oxide de plomb contiennent 3.52 d'oxigène, et les 3.85 d'eau contiennent 3 39 d'oxigène; de manière que l'eau et l'oxide de plomb contiennent des quantités égales d'oxigène.

Le benzoate fondu, analysé par la combustion, donne 49.175 par 100, d'oxide de plomb, qui font 94.05 pour 100 d'acide. Delà l'acide neutralise une quantité de base qui contient de 6.69 à 6.72 d'oxigène.

Le benzoate neutre, traité avec l'ammóniaque concentrée, donne un sous-benzoate, qui étant analysé par la combustion, donne 74 pour 100 d'oxide de plomb. Quoique exposé longtems à une haute température, il ne donne aucune trace d'eau, pas même lorsque son acide commence à se dégager. Il est donc composé de

Acide benzoïque. .	26	100
Oxide de plomb. .	74	284.6
	<hr/>	
	100	

mais $94 \times 3 = 282$. L'acide benzoïque doit donc contenir trois volumes d'oxygène.

L'analyse de l'acide benzoïque m'a donné beaucoup plus d'embarras qu'aucune des autres, ce qui était dû à une circonstance que j'ai été longtems à découvrir. Sa faible affinité et sa grande volatilité occasionnent l'évaporation d'une portion de cet acide pendant sa combustion. Cette portion qui s'évapore n'est pas décomposée, et étant mêlée avec le gaz, elle ne se dépose pas dans l'eau; mais elle est transportée probablement sous la forme de gaz dans les tubes et dans la cuve pneumatique. Par cette circonstance, l'analyse de cet acide donne toujours une perte trop grande qui doit être attribuée à l'oxygène. Je pensai d'abord que mes analyses des benzoates étaient inexactes; mais après les avoir répétées avec le même résultat, il devint clair qu'il devait y avoir une autre cause d'anomalie. Après avoir fait des expériences analytiques sur l'acide benzoïque dans l'état libre, et dans celui de benzoate et de sous-benzoate; je trouvai que la perte diminuait à mesure que l'acide était plus fortement retenu par la base; de manière que le sous-benzoate donna une perte moins grande que les autres sels. Cela me

conduisit à examiner s'il y avait réellement une évaporation d'acide indécomposé, pendant les expériences. J'observai que les vaisseaux à travers lesquels le gaz avait passé, et dans lesquels il était retenu, avaient diminué de transparence, quoique d'une manière peu remarquable. Comme les expériences furent faites la plupart dans l'hiver très-rigoureux de 1813 à 1814, il arriva quelquefois que la température du mercure de la cuve se trouva à 3° ou à zéro. Par-là une plus grande quantité d'acide se déposa dans la partie du tube qui entraît dans le mercure, et il s'en trouva assez pour le recueillir et l'examiner. Il avait les caractères de l'acide benzoïque; mais son odeur était un peu empyreumatique. •

L'analyse d'une quantité de sous-benzoate de plomb, contenant 0.317 d'acide, a donné 0.1414 d'eau, et 0.8645 d'acide carbonique. Cet acide est donc composé de

Hydrogène.	5.16
Carbone.	74.41
Oxigène.	<u>20.43</u>
	100.00

Le rapport le plus simple dans lequel

ces corps peuvent être combinés, est $3O + 12H + 15C$, ou, ce qui revient au même, $O + 3H + 5C$. En changeant ces volumes en nombres; nous avons la composition de cet acide, sur 100, comme il suit :

Hydrogène.	5.27
Carbone.	74.71
Oxigène.	20.02
	<hr/>
	100.00

or, $6.63 \times 3 = 20.07$. Il suit de là que l'analyse du sous-benzoate a donné un résultat exact; pendant que, ni le benzoate, ni l'acide benzoïque fondu, n'ont donné plus de 4.8 d'hydrogène et 70 de carbone.

9. *Le tannin de la noix de galle.* J'ai préparé une infusion à froid de noix de galle dans l'eau, que j'ai mêlée avec l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle cessât d'agir comme acide. Alors j'ai ajouté un peu de l'infusion non mêlée avec l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle eût rétabli la propriété de rougir le papier teint avec le tournesol, afin qu'il n'y eût pas un excès d'ammoniaque. Le tannate d'ammoniaque ainsi formé, étant mêlé avec une solution de muriate de baryte, a laissé

précipiter beaucoup de baryte ; je l'ai séparé sur un filtre , et lavé avec soin. Les expériences de sir H. Davy font connaître que le gallate de baryte est soluble dans l'eau ; de sorte que dans cette expérience , il n'y a que le tannate qui soit précipité. Le tannate de baryte , mêlé avec l'acide sulfurique délayé , donne un sur-tannate de baryte soluble dans l'eau chaude. J'ai ajouté à cette dissolution de l'acide sulfurique délayé , jusqu'à ce que presque tout fût décomposé ; j'ai filtré le liquide ainsi obtenu : il avait une saveur très-astringente , et il rougissait fortement le papier teint avec le tournesol. Cette dernière propriété n'était pas due à la présence de l'acide sulfurique , car le liquide retenait encore du tannate de baryte en solution ; je mêlai ce liquide avec l'ammoniaque caustique , jusqu'à ce que le tannate de baryte commençât à se précipiter. Cette solution de tannate d'ammoniaque , avec un petit excès de tannin , fut mêlée avec le nitrate neutre de plomb , jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité. Le tannate de plomb ainsi obtenu , avait une couleur jaunâtre , et devint à-peu-près brun par le lavage. En examinant la combinaison de tannin avec l'oxide de plomb , je trouvai que l'oxide avait

une forte propension à se combiner avec un excès de tannin, et que le précipité obtenu était réellement un mélange de tannate et de sur-tannate de plomb. Je trouvai que le sur-tannate pouvait être rendu neutre en le faisant bouillir dans l'eau aussi longtems que ce liquide en séparait du tannin. L'eau ne dissout point d'oxide, et le tannate qui reste indissous est neutre. Si la précipitation du tannate se fait à 212°, il y a très-peu de sur-tannate de formé.

Le tannate neutre ainsi préparé était séché dans le vide, pour qu'il ne fût pas exposé à l'influence de l'oxigène de l'air qui l'altère un peu.

Le tannate de plomb obtenu à différentes époques, quoique par les mêmes moyens, fut analysé par la combustion. Il donna 34.12, 34.21, 34.56 par 100, d'oxide de plomb, probablement selon que l'excès de tannin avait été plus ou moins complètement séparé; ainsi le tannate est composé de

Tannin.	65.79	100
Oxide de plomb. . .	34.21	52
	<hr/>	
	100.00	

or, 52 d'oxide de plomb contiennent 3.758 d'oxigène.

Lorsque je tentai d'obtenir un sous-tannate de plomb par le moyen de l'action de l'ammoniaque sur le tannate neutre, j'obtins un tannate d'une couleur plus brune et très-visqueux ; mais qui, ayant été lavé et séché dans le vide, donna 34.6 par 100 d'oxide de plomb : delà, il paraît que l'ammoniaque ne décompose pas le tannate neutre, précisément comme il arrive, quand on ajoute un excès d'alcali au tannate du même alcali.

Il y a cependant un sous-tannate que j'ai obtenu en précipitant le tannate d'ammoniaque avec une solution bouillante de sous-nitrate de plomb. Ce composé est blanc, et, quand il a été séché, il devient verdâtre ; mais je ne l'ai jamais obtenu au même degré de saturation, en le préparant par différens procédés. Le tannin y était toujours combiné avec plus que 1 1/2 autant de base que dans le tannate neutre, quoiqu'il ne contint jamais jusqu'à deux fois cette quantité.

J'ai analysé le tannin en employant pour la combustion, soit le sur-tannate, soit le tannate aussi neutre que possible, et les analyses ont donné le même résultat. 0.4 de tannin ont produit 0.1425 d'eau, et 0.7625 d'acide carbonique ; ainsi le tannin de la

noix de galle est composé de

Hydrogène.	4.186
Carbone.	41.160
Oxigène.	<u>54.654</u>
	100.000

Mais nous avons vu que 100 de tannin se combinent avec 52 d'oxide de plomb, dans lequel l'oxigène est 3.718; or, $3.718 \times 12 = 44.616$. De là on peut conclure que le tannin contient 12 volumes d'oxigène; mais on ne peut douter qu'il doit y avoir une analogie entre l'acide gallique et le tannin, et cette analogie peut à peine être autre chose que le même radical composé de différens volumes d'oxigène. Supposons donc que le tannin, comme l'acide gallique contient des volumes égaux de carbone et d'hydrogène, et que ce soit $12O + 18C + 18H$, ou ce qui revient au même $4O + 6C + 6H$, sa composition doit être pour 100,

Hydrogène	4.45
Carbone.	50.55
Oxigène.	<u>45</u>
	100.00

Nous trouvons ici un peu plus d'hydrogène et un peu moins de carbone, que l'analyse n'en indique. Ceci est une conséquence nécessaire de la déshydrogénisation que le tannin subit par l'exposition à l'air, en conséquence de laquelle la couleur de ses combinaisons devient de plus en plus foncée ; de manière qu'on ne peut jamais obtenir cette substance dans un état parfait, excepté dans les noix de galle fraîches, dans lesquelles le tannin n'est pas encore coloré.

La suite au prochain numéro.

*Sur les qualités vénéneuses du safran
des prés.*

PAR M. JOHN WANT (1).

Cette plante n'est offensive pour le bétail qu'au commencement de l'année, lorsque la semence est en pleine maturité. Il paraît que lorsque cette semence est avalée, elle adhère aux parois de l'estomac, et qu'elle produit à tous les points d'adhésion, une inflammation qui occasionne la mort de l'animal. Ce qu'on a dit sur le sang coagulé qui se trouve dans l'estomac, n'est pas exact; car on n'a point remarqué un effet pareil dans les lieux où le poison a réellement produit son action. C'est un fait curieux, que les animaux ne soient affectés que par la semence fraîche : dans l'état de dessiccation où elle se trouve dans le foin, elle a perdu ses propriétés délétères. Je n'ai pu m'assurer si, prise en quantité dans cet état, elle aurait quelque danger. Il est très-

(1) Ann. of philos., n°. XXII.

probable que la différence qui existe dans l'effet, lorsque la semence est fraîche ou dans l'état de dessiccation, dépend de ce que dans l'état de dessiccation, elle a perdu la propriété d'adhérer aux membranes de l'estomac ; de sorte qu'elle peut se mêler aux alimens et être délayée par leur moyen. Je ne me serais pas déterminé à entretenir le public de cet objet, si je n'avais découvert que cette plante offre un secours puissant contre la goutte, et qu'elle est la base de l'eau *médicinale* de Husson. Il est hors de doute que cette plante ne possède à un haut degré des quantités vénéneuses. *Tue chien* est l'un des noms que lui donnent les Français, de la propriété qu'elle a de faire mourir cet animal. Dioscoride la décrit comme étant l'*ephemerum* que l'on supposait être ainsi appelé de la propriété de donner la mort dans un jour. Ce n'est qu'à ceux qui ont éprouvé qu'ils pouvaient prendre l'eau *médicinale* avec impunité, que je recommande de prendre ce remède sans avoir pris l'avis des gens de l'art.

Comme un grand nombre des mes lecteurs ne connaît pas la manière de préparer le remède, j'en joins ici la recette : prenez deux onces de racine de *colchicum autum-*

nale ; coupez-les en tranches très-minces , et mettez-les dans une bouteille avec quatre onces d'esprit-de-vin rectifié : laissez reposer jusqu'à ce que les principes de la racine aient été extraits ; alors filtrez la liqueur pour l'usage. Telle est l'exacte composition de l'eau *médicinale* , ce dont je me suis assuré dans un très-grand nombre de cas. Cette préparation est d'un prix très-modique : la valeur intrinsèque de la bouteille que l'on vend de 8 à 11 schellings ne passe pas trois pences. Il est à propos qu'on sache que je suis prêt à prouver que la plus grande partie de l'eau *médicinale* que l'on vend ici , y a été préparée , et non importée , comme le débitent ceux qui la vendent.

MOYENS

De prévenir le développement et la propagation du typhus contagieux.

Article extrait de l'*Instruction sur le typhus, fièvre des camps, fièvre des hôpitaux, fièvre des prisons*. Rédigée par M. J.-J. LE ROUX, doyen de la Faculté de médecine de Paris, président de la commission de salubrité, etc. ; publiée avec l'approbation du Ministre de l'intérieur, du 27 janvier 1814 (1).

Il est reconnu que tout local dans lequel

(1) Cette instruction, dit M. Le Roux, a été rédigée d'après les rapports de MM. *Alexis Petit*, membre du Conseil de salubrité, et *Fouquier*, médecin de l'hôpital de la Charité, envoyé par le Ministre dans les départemens du nord-est, où regnait le typhus contagieux ; d'après l'instruction rédigée à Coblenz, par le docteur *Wegeler* ; celle du comité de salubrité de Mayence ; et sur-tout d'après les renseignemens fournis par M. *Petit* des résultats de la pratique heureuse des médecins les plus distingués, soit allemands, soit français, avec lesquels il a eu des relations intimes.

il a été amoncelé un certain nombre de malades du typhus contagieux, conserve très-longtems dans toutes ses parois, et plus encore dans tous les meubles qui ont été à l'usage des malades, des miasmes délétères et contagieux, propres à communiquer le typhus à ceux qui viendront habiter ce local.

Le moyen de désinfection est unique; il consiste à décomposer, à détruire les miasmes contagieux; ce moyen est sûr. La chimie nous a procuré ce moyen, l'hygiène nous apprend la manière de l'employer; elle donne des préceptes qui assurent son succès.

A l'usage des médicamens qui doivent être employés dans les différentes périodes de la maladie; il faut ajouter les FUMIGATIONS ACIDES, qui en se répandant dans l'air, s'emparent des miasmes putrides et contagieux dont il est chargé, s'y combinent, forment des composés nouveaux, et détruisent par conséquent leurs propriétés délétères.

1°. Les *fumigations d'acide muriatique oxigéné*, suivant le procédé de M. Guyton-Morveau, dont l'expérience a démontré l'efficacité, s'opèrent de la manière suivante, dans les salles non habitées.

Muriate de soude (*sel commun*), 90 gr.
(3 onces).

Oxide noir de manganèse, 7 grammes
(2 gros).

On met cette poudre dans une capsule de terre cuite en grès, que l'on place sur un rechaud (1), puis on verse dessus,

Acide sulfurique (*huile de vitriol*), 60 gr.
(2 onces).

Lorsque les salles sont habitées, il faut faire ces fumigations très-lentement et par petites parties. On met dans une petite capsule deux ou trois pincées de la poudre saline, et on verse successivement quelques gouttes d'acide sulfurique. Ce que l'on réitère au moins quatre ou cinq fois dans le courant de la journée.

On prépare aussi des flacons désinfectans, en mettant dans un grand flacon, 120 gr. (4 onces) d'acide muriatique (*esprit de sel du commerce*), 7 grammes (2 gros) d'oxide

(1) L'application du feu n'ayant d'autre effet que de produire une décomposition plus complète du sel marin dans le même tems, le très-mince objet d'économie qui en résulte, n'a pas paru en général compenser l'embarras d'un appareil à rechaud.

noir de manganèse , 2 grammes (*demi-gros*) d'acide nitrique (*eau forte du commerce*) ; on ferme aussitôt le flacon avec son bouchon de cristal , pour l'ouvrir de tems en tems , et toutes les fois qu'il sera nécessaire de détruire quelques miasmes putrides répandus dans l'air.

2°. Pour les *fumigations sulfureuses* , on fait un mélange de parties égales de soufre , ou de fleurs de soufre et de nitrate de potasse (*sel de nitre*) en poudre , et l'on divise ce mélange en petits paquets d'un demi-gramme (*9 grains*) chacun , que l'on projette sur un rechaud allumé.

3°. Les *fumigations nitriques* se font dans un grand vase de verre , ou un creuset un peu profond , dans lequel on met 15 à 20 grammes (*environ 4 gros*) d'acide sulfurique concentré. On le place sur un bain de sable que l'on chauffe légèrement , et on y projette de tems en tems un peu de nitrate de potasse en poudre grossière. Ce sel se décompose lentement ; il se dégage un gaz acide qui se répand peu-à-peu dans l'atmosphère , et l'on peut multiplier ces petits appareils dans les différens points d'une salle de malades sans les incommoder.

4°. L'auteur indique ensuite les moyens de purification des hardes, vêtements, fournitures de lits, et autres objets qui ont servi aux malades, et recommande à cet effet les fumigations sulfureuses. Mais il n'a pas jugé moins important de répéter l'avertissement tant de fois donné pour détruire la confiance trompeuse que la classe peu éclairée accorde encore à d'anciennes recettes.

L'évaporation du vinaigre, dit-il, sa projection sur un fer incandescent (1), ainsi que la combustion de différentes substances aromatiques, si communément employés auprès des malades, ne peuvent point être considérés comme un moyen désinfectant. Toutes ces substances peuvent masquer l'odeur qui s'exhale des excrétiens des malades; mais ne détruisent point le principe con-

(1) Il n'y a pas plus de trois ans, qu'assitant un jour d'été à un enterrement; j'ai vu le clergé faire apporter près du lutrin un rechaud sur lequel on mit une fiole à médecine contenant du vinaigre; ce qui loin de détruire le danger, ne modifiait pas même l'odeur. Je m'étais heureusement muni d'un flacon portatif d'acide muriatique oxigéné, dont la jouissance fut successivement réclamée et mise à la disposition de mes voisins.

(Note de l'auteur de l'extrait.)

tagieux et délétère qui entretient et propage la maladie.

Lorsqu'un individu est soupçonné de porter le germe du typhus contagieux, il doit se soumettre nu à la fumigation n^o. 2, prendre des bains, faire des lotions, des frictions, parce que les miasmes délétères peuvent être adhérens à la surface de son corps. Il doit changer de vêtemens et ne reprendre les siens, qu'après qu'ils auront été désinfectés. Ce qui peut s'appliquer à dix, à cent, à mille individus en employant un local plus vaste et les fumigations plus en grand ;

Aux vêtemens, lits, meubles et ustensiles quelconques : c'est le moyen unique des fumigations n^o. 4 ;

Aux salles remplies de malades : c'est encore le moyen unique des fumigations, soit n^o. 1, avec les modifications indiquées, soit n^o. 2 ;

Aux salles vides qui ont été occupées par les malades du typhus, toujours les fumigations n^o. 1 ; ensuite gratter les murs et les planchers, blanchir à la chaux, laver les meubles, les lits, etc.

Dans l'article des précautions à prendre pour prévenir la naissance du typhus, d'en

arrêter la contagion dans l'origine, l'instruction recommande d'employer très-scrupuleusement, et plusieurs fois par jour, les mêmes moyens de désinfection pour les salles, d'exiger enfin que tous ceux qui sont occupés au service des malades, tous sans exception, *médecins, chirurgiens, élèves, gardes, infirmiers, etc.*, fassent également usage des fumigations, chaque fois qu'ils auront fait leur service dans les salles. Cette précaution doit être de rigueur pour les préserver de l'infection, et pour qu'ils ne la répandent pas dans les lieux où ils iraient au sortir de l'hôpital.

T A B L E

DES MATIÈRES

Contenues dans le tome XCIV.

Premier Cahier.

- Expériences pour déterminer les proportions définies ; dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinés ; par M. *J. Berzelius*. Pag. 5
- Recherches chimiques sur le sang et sur quelques autres fluides animaux ; par M. *Brande*. Traduit par M. *H. Gaultier de Claubry*. 34
- Lettre de M. *Chevreul* à MM. les rédacteurs des *Annales de chimie*, sur le Mémoire de M. *Braconnot*, relatif aux graisses et à la saponification. 73
- Recherches chimiques sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis. Second Mémoire. Examen du savon de graisse de porc et de potasse ; par M. *Chevreul*. 80
- Examen pour déterminer la quantité d'oxygène dans les oxides de cérium. 108

Deuxième Cahier.

- Recherches chimiques sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis. — Troisième Mémoire. De la saponification de la graisse de porc, et de sa composition ; par M. *Chevreul*. 113

- Démonstration de la relation découverte par *Mariotte*, entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une même température ; par M. *Ampère*.
145
- Expériences pour déterminer la proportion dans laquelle le bismuth s'unit au soufre et à l'oxygène ; par M. *P. Lagerhielm*. Traduit par M. *A. Tordeux*.
161
- Suite des expériences pour déterminer les proportions définies dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinés ; par M. *J. Berzelius*. 170
- Sur un mode particulier de polarisation qui s'observe dans la tourmaline ; par M. *Biot*. 191
- Note sur une substance à laquelle on a donné le nom d'*inuline* ; par M. *H. Gaultier de Claubry*. 200
- Détermination des lois suivant lesquelles la lumière se polarise à la surface des métaux ; par M. *Biot*. 209
- Extrait d'un Mémoire de M. *Jacques Penada*, sur un calcul d'une nature particulière, trouvé dans le centre d'une tumeur externe. Extrait par M. *H. Gaultier de Claubry*. 220
- De l'action de l'acide phosphorique sur le curcuma ; par M. *Guyton-Morveau*. 223

Troisième Cahier.

- Recherches chimiques sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis. — Quatrième Mémoire. 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 ; par M. *Chevreul*. 225

Examen comparé de l'intensité d'action que la force répulsive extraordinaire du spath d'Islande exerce sur les molécules lumineuses de diverses couleurs ; par M. <i>Biot</i> .	281
Suite des expériences pour déterminer les proportions définies dans lesquelles les élémens de la nature organique sont combinés ; par M. <i>J. Berzelius</i> .	296
Sur les qualités vénéneuses du safran des prés ; par M. <i>John Want</i> .	324
Moyens de prévenir le développement et la propa- gation du typhus contagieux.	327

Fin de la Table des matières.