

M. Vilmorin fils a avancé que l'on peut monter une cuve à la couperose avec des feuilles sèches de polygonum, préalablement débarrassées de toutes matières solubles dans l'eau au moyen de plusieurs ébullitions. Nous avons voulu vérifier cette assertion; en conséquence nous avons monté une cuve avec :

13 litres d'eau.
150 grammes de poudre de feuilles sèches.
115 grammes de couperose.
60 grammes de chaux.
20 grammes de potasse.

L'eau fut élevée à la température de + 40 à 45° avant l'introduction des ingrédients. On pallia plusieurs fois la cuve; mais ni le lendemain, ni les jours suivants, nous ne pûmes obtenir de nuances avec elle. La liqueur claire décantée et battue au contact de l'air donna à peine des traces d'indigo.

Il est probable que la fermentation, faute d'une suffisante quantité de substances organiques, ne peut pas se développer convenablement dans cette cuve, de manière à mettre à nu l'indigo qui est emprisonné dans le tissu végétal.

Analyse comparative de l'indigo-Bengale et de l'indigo du polygonum tinctorium.

M. Berzélius a fait l'analyse de l'indigo du commerce, et il a reconnu que cette substance tinctoriale renferme, outre l'indigotine, trois matières distinctes fort remarquables, à savoir :

Une matière particulière qui se rapproche beaucoup du *gluten*.
Une matière brune, dite *brun d'indigo*.
Une matière rouge, dite *rouge d'indigo* ou *résine rouge de l'indigo*.

Le chimiste suédois n'a pas déterminé les proportions relatives de ces 4 principes immédiats de l'indigo (voir son Traité de chimie, t. 6, p. 33 et suivantes). Il était intéressant de rechercher si l'indigo du polygonum tinctorium offre la même composition immédiate, tant sous le rapport du nombre que sous celui des proportions respectives de ses principes constituants. Nous avons entrepris ce travail, en agissant comparativement sur des poids égaux, 1 gramme d'indigo Bengale cuivré bon ordinaire et d'indigo de polygonum obtenu par notre procédé. Voici comment nous avons opéré.

1. L'indigo réduit en poudre fine fut mis dans une capsule de porcelaine avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique; on fit bouillir pendant une demi-heure environ. La liqueur du polygonum, que nous appellerons *liqueur A*, se colora en rouge orangé très-vif; il fallut répéter les ébullitions avec de nouvelle eau acide pour épuiser l'indigo de toutes matières solubles. — L'indigo Bengale, que nous appellerons *B*, ne donna à l'eau qu'une légère teinte jaune.

La dissolution A renfermait le *gluten* de Berzélius

et une matière colorante d'un rouge vif, soluble dans l'eau, qui n'existe pas dans l'indigo ordinaire. Pour isoler cette matière colorante, on évapora la liqueur A jusqu'à siccité dans une capsule de platine, et on traita le résidu par l'éther, qui enleva presque toute la matière colorante rouge. Cette matière, obtenue sèche par l'évaporation de sa dissolution éthérée, pesait 0g.054.

Quant au *gluten*, il fut mis en contact avec de l'alcool bouillant, et la dissolution fut évaporée jusqu'à siccité. Le résidu jaunâtre avait tous les caractères assignés par Berzélius au *gluten de l'indigo*. Il était soluble dans l'eau et nullement gluant; il brûlait avec une flamme fuligineuse; sa dissolution aqueuse se putréfiait en répandant une odeur infecte au bout de quelques jours. C'est bien à tort, selon nous, que cette matière a reçu le nom de *gluten*; car la plupart de ses caractères sont fort différents du *gluten* des céréales.

Quant à la dissolution B, elle fut évaporée à siccité dans une capsule de platine; le résidu fut traité par l'alcool et la solution alcoolique évaporée pour avoir le *gluten* sec dont le poids fut moindre que celui extrait de la liqueur A.

2. Le *brun d'indigo* est encore plus abondant dans l'indigo du polygonum que dans l'indigo ordinaire. Nous l'avons obtenu en traitant par la potasse caustique l'indigo épuisé par l'eau acidulée. Dès qu'on chauffe un peu, le mélange se gonfle et noircit; la liqueur s'épaissit tellement qu'il devient difficile de la filtrer, à moins de l'étendre d'une certaine quantité d'eau; filtrée, elle a une couleur d'un brun foncé; traitée par l'acide sulfurique, elle laisse déposer des flocons très-abondants d'un brun foncé. Les flocons provenant de l'indigo du polygonum étaient volumineux et remplissaient la moitié du verre, tandis que ceux fournis par l'indigo Bengale nageaient en petite quantité dans la liqueur. Ces flocons ont été débarrassés de la petite quantité d'indigotine qu'ils renfermaient en mélange, au moyen de la dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, l'évaporation à siccité et la reprise par l'eau.

Les liqueurs d'où le *brun d'indigo* a été séparé au moyen de l'acide sulfurique, contiennent encore un peu de gluten qu'on isole en les saturant par le carbonate de chaux, filtrant, évaporant à siccité, et reprenant le résidu par l'alcool.

3. Pour déterminer la proportion de la *résine rouge d'indigo*, on fit digérer dans de l'alcool les indigos épuisés successivement par l'eau acidulée et par la potasse caustique. A froid l'alcool se colore à peine. A la suite d'une ébullition pendant une demi-heure, l'alcool en contact avec l'indigo du polygonum prit une couleur rouge tellement foncée, qu'il ne laissait plus passer la lumière au travers de sa masse. L'alcool qui réagissait sur l'indigo Bengale se colora beaucoup moins.

Il faut d'assez nombreux traitements par l'alcool bouillant pour épuiser l'indigo de toute sa matière rouge. Les liqueurs alcooliques laissent déposer un peu d'indigotine par le refroidissement. En les évaporant à siccité, après refroidissement et filtration, nous obtinmes la *résine rouge* en écailles d'un rouge brun très-foncé. Elle retient dans cet état un peu de *brun d'indigo*.

4. Les indigos privés par les procédés ci-dessus décrits, du *gluten*, du *brun* et du *rouge* d'indigo, ne renfermaient plus que de l'indigotine et des matières salines ou inorganiques. Comme il est impossible, ainsi que nous nous en sommes assurés à plusieurs reprises, de ne pas perdre une portion notable d'indigotine, lorsqu'on cherche à l'isoler à l'état de pureté, nous avons renoncé à déterminer directement la proportion de ce principe, et nous nous sommes contentés de soumettre les indigos, déjà traités comme il a été dit à la calcination au rouge pour détruire l'indigotine et obtenir la proportion des matières minérales.

5. Enfin, pour avoir la quantité d'eau hygrométrique contenue dans les deux sortes d'indigo, nous en avons fait dessécher 1 gramme de chaque à la température de 100°, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de perte de poids.

En résumé, voici la composition que nous croyons pouvoir assigner aux deux espèces d'indigo que nous avons voulu comparer.

Indigo-Bengale cuivré bon ordinaire.	
Eau.	3,7
Gluten ou matière azotée.	1,5
Brun d'indigo.	4,6
Résine rouge.	7,2
Matières minérales.	19,6
Indigotine bleue.	61,4
	100,0
Indigo du polygonum tinctorium.	
Eau.	6,8
Gluten.	1,8
Matière colorante rouge soluble dans l'eau.	5,4
Brun d'indigo.	8,5
Résine rouge.	15,6
Matières minérales.	14,8
Indigotine bleue.	49,1
	100,0

Comme on le voit, l'indigo du polygonum est plus impur que l'indigo-Bengale cuivré bon ordinaire. La richesse de ces deux indigos en indigotine pure est sensiblement dans le rapport de 4 à 5. Au reste ce rapport aurait singulièrement varié, et sans doute à l'avantage de l'indigo du polygonum, si nous l'avions comparé à d'autres sortes d'indigo du commerce, et surtout aux indigos d'Oude, de Manille, d'Egypte, de Guatimala et de Casaque, car les proportions d'indigotine varient beaucoup dans les différentes sortes d'indigo de ces localités. Le temps ne nous a pas permis de faire toutes ces analyses comparées.

Analyse de la feuille du polygonum tinctorium.

Il nous restait à déterminer la composition chimique des feuilles du polygonum. L'analyse en a été faite de la manière suivante.

TOME II. 4^e s.

1. 100 grammes de feuilles fraîches ont été pilés dans un mortier de porcelaine et arrosés d'eau distillée. La liqueur, d'un vert d'herbe, rougissait la teinture de tournesol. Jetée sur un filtre, elle y laissa une matière verte assez abondante, passa claire, mais encore colorée en vert.

Cette liqueur et les eaux de lavage furent réunies dans une cornue en verre, munie d'une allonge et d'un ballon, et soumise à une distillation lente. Pendant cette opération des flocons d'albumine se sont coagulés en entraînant la matière colorante verte; au bout d'un quart d'heure, le liquide ne conservait plus qu'une teinte jaune rougeâtre.

A. *Liquide distillé*. Le liquide distillé était incolore; il avait une odeur fortement aromatique, due à une huile essentielle très-âcre, dont une petite quantité surnageait le produit de la distillation. Cette huile précipitait l'or de ses dissolutions et ne laissait pas de résidu par son évaporation sur une spatule de platine.

Le liquide rougissait sensiblement la teinture de tournesol. Pour reconnaître la nature de l'acide qui avait passé à la distillation, on neutralisa le liquide par un peu de carbonate de potasse pur, et on évapora à siccité dans une capsule. Le résidu salin et blanc, arrosé d'acide sulfurique, dégagait une forte odeur d'acide acétique.

Il n'y avait aucune trace de soufre dans le liquide distillé; il ne donnait aucun trouble par la plupart des réactifs.

B. La liqueur de la cornue fut filtrée pour recueillir l'albumine coagulée et colorée par de la chlorophylle. Par des traitements répétés avec l'alcool bouillant, on sépara toute la matière verte et on décolora parfaitement l'albumine, dont le poids à l'état sec fut de 1,2. Chauffée sur une lame de platine, elle se charbonna, et laissa après sa calcination un résidu à peine sensible formé de chlorures alcalins.

C. La liqueur séparée de l'albumine colorée par la filtration avait une teinte jaune rougeâtre, comme nous l'avons dit. On l'évapora jusqu'à siccité dans une capsule de platine. Le résidu d'un jaune brun pesait 10,4; il était très-soluble dans l'alcool qu'il colorait en rouge, et un peu moins dans l'éther; sa dissolution aqueuse fut précipitée par l'acétate de plomb. Il se déposa une laque brune qu'on lava à l'eau distillée et qu'on délaya ensuite pour la soumettre à un courant d'hydrogène sulfuré, de manière à séparer tout l'oxyde de plomb. On filtra et on évapora la liqueur filtrée au bain-marie jusqu'à siccité. Il resta une matière colorante jaune rougeâtre du poids de 5,4.

Cette matière colorante a pour caractères distinctifs d'être très-soluble dans l'eau, de précipiter en brun par l'acétate de plomb et en brun noir par les sels de fer. Les acides rendent sa couleur plus claire; les alcalis la brunissent. Elle ne laisse aucun résidu par la calcination; elle donne d'ailleurs tous les produits pyrogénés propres aux matières non azotées.

La liqueur C débarrassée de cette matière colorante fut évaporée jusqu'à siccité et traitée par l'alcool. Le liquide alcoolique fournit un résidu salin composé de chlorures et de nitrate de potasse. Ce

qui ne fut pas dissous par l'alcool fut repris par l'eau pour enlever les sels et la matière gommeuse. On sépara cette dernière de la dissolution par une suffisante quantité d'alcool faible.

On détermina les proportions du chlore et de l'acide sulfurique contenus dans les sels solubles dans l'eau, en précipitant les liqueurs par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum. Les proportions des bases ne furent déterminées qu'en faisant l'analyse des cendres. Pour cela on incinéra 5 grammes de feuilles sèches dans un petit creuset de platine. Ils laissèrent un résidu blanc pesant 0,84. Ce résidu faisait une vive effervescence avec les acides, à cause du carbonate de potasse provenant de la destruction du nitrate et de l'acétate de potasse. Analysé par les moyens ordinaires, il nous donna des poids déterminés de carbonate et sulfate de potasse, de chlorures de potassium, de calcium et de magnésium, de phosphate de potasse et de silice.

2. Le suc des feuilles renferme aussi de l'acide malique, probablement à l'état de malate de potasse. Voici comment nous avons reconnu l'existence de cet acide.

Le suc des feuilles fraîches débarrassé de son albumine et de sa chlorophylle par l'ébullition fut précipité au moyen du sous-acétate de plomb. Il se forma un précipité assez abondant et coloré en brun. Ce précipité, bien lavé, puis délayé dans l'eau, fut soumis à un courant d'hydrogène sulfuré. On filtra le liquide, puis on l'évapora à siccité. Le résidu très-acide et encore un peu souillé de matière colorante refusait de cristalliser; il précipitait par l'eau de baryte et non par l'eau de chaux; il donnait un précipité blanchâtre, lamelleux, avec le nitrate mercureux et l'acétate de plomb.

3. Les feuilles sèches, réduites en poudre et soumises à l'action de l'éther dans un petit appareil de déplacement, donnent une teinture brune, d'une forte saveur astringente, qui laisse par l'évaporation spontanée une matière ayant tous les caractères de l'acide tannique; cet acide fut purifié et obtenu à l'état de petites plaques jaunâtres.

4. Nous avons dit que le suc des feuilles fraîches laisse sur le filtre une matière verte assez abondante. Cette matière fut complètement épuisée par l'alcool, et les teintures très-colorées qu'on obtint furent réunies à celles qui provenaient des lavages de l'albumine colorée en vert. Le filtre lui-même fut soumis à l'ébullition avec l'alcool, afin de recueillir toute la chlorophylle. Toutes les liqueurs alcooliques bouillantes, décantées et réunies, laissèrent déposer par le refroidissement de la cire colorée par un peu de chlorophylle. On purifia cette cire par des lavages à l'alcool froid; on en obtint 2,52.

Les liquides alcooliques d'un beau vert qui renfermaient la chlorophylle furent évaporés à siccité. Le résidu, d'un vert foncé, pesait 6,1.

La matière épuisée par l'alcool bouillant ne consistait plus qu'en débris ligneux colorés en bleu par l'indigo des feuilles. Par la calcination du ligneux, on obtint un résidu terreux formé de silice et de carbonate de chaux.

L'impossibilité de séparer complètement l'indigo du ligneux auquel il est intimement attaché nous fit renoncer, après bien des tentatives, à l'idée de do-

ser directement l'indigo, d'autant plus que par les différents procédés d'extraction essayés par nous et répétés pendant plusieurs mois, nous savions d'ailleurs la proportion moyenne d'indigo qu'on peut admettre dans les feuilles fraîches.

En combinant les résultats obtenus par l'analyse des feuilles fraîches et sèches du polygonum, avec les observations que nous avons faites pendant l'extraction en grand de l'indigo de ces feuilles, nous croyons pouvoir représenter ainsi qu'il suit la composition des feuilles fraîches de cette plante:

Eau.	66,66
Ligneux.	7,40
Indigo (y compris le gluten, le brun et le rouge d'indigo).	1,00
Matière colorante jaune rougeâtre soluble dans l'eau.	5,40
Matière colorante rouge soluble dans l'alcool et dans l'éther.	
Chlorophylle.	6,10
Cire.	2,52
Albumine.	1,20
Gomme.	0,90
Tannin.	0,40
Nitrate de potasse.	0,64
Acétate de potasse.	2,94
Chlorure de potassium.	0,60
— de calcium.	0,71
Sulfate de potasse.	0,81
Phosphate de potasse.	0,42
Silice.	1,54
Principe aromatique ou huile essentielle acre.	0,96
Acide acétique libre.	
Malate de potasse.	
Chlorure de magnésium.	
Carbonate de chaux.	100,00

Une dernière question se présente ici. A quel état se trouve l'indigotine dans les feuilles fraîches du polygonum?

Il n'est pas douteux pour nous qu'elle y existe à l'état d'indigotine incolore et soluble. Nous pourrions citer bien des faits à l'appui de cette opinion; nous nous bornerons à rappeler le suivant, car il suffit, ce nous semble, pour lever tous les doutes à cet égard.

Lorsqu'on choisit des feuilles fraîches bien saines, bien développées et cueillies avant la floraison, et qu'on les fait digérer pendant une heure ou deux sous de l'eau à + 50°, on obtient une liqueur légèrement colorée en jaune brun et d'une parfaite limpidité. Cette liqueur, isolée des feuilles et passée au travers d'une toile serrée, ne présente aucune matière floconneuse en suspension. Si alors on l'agite au contact de l'air avec ou sans addition de chaux ou d'un acide, elle laisse déposer peu à peu des flocons d'indigo bleu dont la quantité augmente à mesure que le contact de l'air est plus parfait.

Or, puisque l'indigo bleu est insoluble dans l'eau, et qu'il se sépare ainsi des liqueurs de macération, il est bien évident que ce n'est pas à l'état bleu qu'il

existe d'abord dans ces liqueurs, et par suite dans les feuilles.

Et cela est si vrai, que lorsque les feuilles de polygonum viennent à sécher au contact de l'air, elles prennent peu à peu une teinte bleuâtre et offrent enfin de nombreuses taches d'un bleu intense. Cet effet se produit bien plus rapidement si le tissu des feuilles est déchiré. Dans cet état de coloration, elles ne cèdent plus aucune trace d'indigotine à l'eau qu'on fait digérer sur elles, si bien qu'il est réellement impossible d'en extraire de l'indigo en suivant les procédés au moyen desquels on le retire des feuilles fraîches.

Ces faits, très-faciles à constater, suffisent assurément pour rendre évidente l'existence de l'indigo à l'état d'indigotine incolore et soluble dans le tissu intact des feuilles en pleine végétation.

Les observations microscopiques que nous avons faites plusieurs fois vers la fin du mois d'août confirment l'opinion que nous venons d'émettre ci-dessus. Nous nous bornerons à relater les faits suivants:

1° Après avoir pris sur le limbe d'une feuille fraîche de polygonum une lame mince de tissu cellulaire, nous la déposâmes sur le porte-objet d'un bon microscope, et nous observâmes cette lame successivement avec diverses lentilles. Dans les premiers instants de l'observation, on trouvait chaque cellule parfaitement transparente, la paroi était seulement tapissée d'une mince couche de chlorophylle qui présentait quelquefois (dans les feuilles les plus gaufrées et les plus développées) quelques reflets bleuâtres. Lorsque cette lame se desséchait, chaque cellule se colorait d'abord en bleu clair, sans perdre complètement sa transparence; quelques globules de forme sensiblement sphérique et légèrement ombrés sur les bords apparaissaient; puis ces globules devenaient bientôt d'une opacité parfaite avant d'avoir atteint le bleu intense auquel ils arrivaient quelques heures plus tard, après avoir été plusieurs fois et successivement humectés et desséchés. Nous n'avons jamais observé dans la disposition relative de ces globules à l'intérieur d'une même cellule rien qui nous indiquât une loi.

2° Après avoir traité les feuilles fraîches du polygonum par l'eau bouillante, puis cette eau par l'acide chlorhydrique, nous déposâmes une goutte de la liqueur sur le porte-objet du microscope, et nous observâmes la production du bleu. Alors nous remarquâmes que les globules, après leur formation, étaient animés d'un mouvement de convergence duquel résultait un mode d'agrégation en forme de dents de peigne autour d'un axe. Quelquefois ces dents elles-mêmes servaient d'axes à d'autres dents plus petites, et leur ensemble prenait dans ce cas la forme d'un petit flocon de neige. Quand par suite d'agitation les globules avaient été séparés, le repos de la liqueur les ramenait à des positions relatives semblables aux précédentes.

(Ibidem.)

10. *Recherches sur la pectine et l'acide pectique*; par EDMOND FRÉMY. (Ce mémoire a été déposé au Secrétariat de la Société de Pharmacie, le lundi 8 juillet 1859.)

On s'est beaucoup occupé dans ces dernières années de l'étude des modifications que les substances organiques peuvent éprouver sous l'influence des différents agents: on a souvent donné naissance à des corps remarquables qui ont été étudiés avec un grand soin.

Mais si la chimie s'est enrichie des faits nouveaux, et si les chimistes sont généralement tombés d'accord sur l'ensemble des propriétés que présentent les substances organiques, on doit convenir que la partie de la chimie organique, qui devrait faire connaître le groupement des molécules, leur disposition intime, est loin d'être avancée.

Tout le monde se rappelle cependant les travaux si importants qui ont été publiés sur ce sujet; mais on ne peut pas encore les regarder comme concluants. Car on sait que, pour obtenir ce qu'on nomme la formule rationnelle d'un corps organique, on est obligé de le soumettre à une série de réactions qui le décomposent; et la mobilité de ses éléments est si grande, que souvent les produits obtenus varient avec les circonstances dans lesquelles on le place: il devient alors fort difficile de déterminer la réaction qui doit fixer la formule rationnelle de la substance.

J'ai pensé que l'examen suivi de certains phénomènes qui se passent dans les végétaux, et des différentes modifications qu'une substance organique éprouve avant d'arriver à un état bien défini, pourrait peut-être mettre sur la voie de la véritable constitution des corps qui appartiennent au règne végétal. Si jusqu'à présent on a éprouvé de grandes difficultés à déterminer l'arrangement des molécules d'une substance organique, en employant des méthodes analytiques, ne pourrait-on pas, pour arriver plus facilement au même but, avoir recours dans certains cas, à des moyens synthétiques, en suivant d'abord les changements que certains corps éprouvent pendant la végétation, et en tâchant ensuite de reproduire les modifications que l'on aurait observées?

Je m'empresse de dire ici que l'idée que je viens de présenter n'est pas nouvelle, et que des chimistes distingués ont déjà publié des travaux qui jettent le plus grand jour sur certaines substances organiques. Je pourrais citer ici les travaux que MM. Robiquet, Boutron-Charlard, Pelouze, Liebig, Wöhler, etc., ont publiés sur les matières colorantes, l'hydrure de benzoïle, l'huile de moutarde, le tannin.

Il est assez naturel de supposer qu'une substance organique doit, avant d'arriver à un état d'équilibre stable, passer par une série d'états transitoires, qui, jusqu'à présent ont été souvent négligés, et qui cependant devraient mériter un examen attentif, parce qu'ils doivent nous faire entrevoir la marche que suit la nature, et qu'ils nous donneront, à n'en pas

douter, des renseignements utiles sur la constitution moléculaire des corps bien définis.

Mais avant de faire connaître les premières recherches que j'ai faites sur les substances que je caractériserai en les nommant *substances de transition*, je tiens à faire comprendre le genre de difficultés que l'on doit s'attendre à rencontrer dans l'examen de ces corps.

Quand une substance est destinée à éprouver pendant la végétation une série de modifications sous l'influence de forces très-faibles, elle ne peut présenter cet ensemble de propriétés qui appartient aux corps définis et qui se trouvent en quelque sorte soustraits à la force d'organisation, comme le sucre ou l'acide tartrique.

Il est évident, par exemple, que les corps de transition ne peuvent pas affecter de formes régulières, car ce caractère ne se rencontre que dans les corps stables et bien déterminés : c'est, il faut le dire, ce qui rend leur étude souvent bien difficile.

Un corps de transition s'altère, se décompose quelquefois avec une rapidité telle, que c'est avec peine que l'on peut saisir ses différentes modifications. Je crois du reste que, dans une pareille étude, il est beaucoup plus important de suivre les métamorphoses d'un même corps, de tâcher de déterminer sous quelles influences elles s'opèrent, que de s'efforcer de faire une étude rigoureuse et complète de chaque modification.

Ce que je dis ici pour les corps de transition qui appartiennent au règne végétal, est, je pense, immédiatement applicable aux substances animales.

S'il m'importe fort peu, en effet, de connaître et de déterminer le poids d'atome de la fibrine ou de l'albumine, parce que ces corps ne peuvent pas être stables, qu'ils sont destinés à éprouver des modifications qui doivent rendre la détermination du poids d'atome difficile et inexacte; j'attacherai au contraire une grande importance à reconnaître la nature des métamorphoses que l'albumine et la fibrine éprouvent dans l'organisation animale et à tâcher d'en comprendre la cause.

Ce sont des idées de cette nature qui m'ont dirigé dans les recherches que j'ai entreprises sur les corps de transition d'origine végétale.

De toutes les modifications que présentent les végétaux, il n'en est peut-être pas de plus curieuse et de plus importante à étudier que celles que les fruits éprouvent aux différentes époques de leur maturation.

Des chimistes habiles ont déjà examiné cette question et l'ont certainement avancée, mais, au dire des auteurs, les points importants ne sont pas encore résolus.

Ce problème, comme tous ceux qui touchent à l'organisation végétale, est fort compliqué; il embrasse des questions de chimie organique et de physiologie végétale qui n'ont pas été convenablement étudiées; et pour arriver à une solution satisfaisante, il est, je crois, indispensable d'étudier séparément les différents éléments qui le composent.

C'est probablement pour cette raison que la Société de Pharmacie de Paris a proposé pour prix l'étude comparative de la pectine et de l'acide pectique.

Ces corps doivent en effet jouer un rôle important dans la végétation, car ils se rencontrent dans presque tous les fruits. Il était assez naturel de commencer par faire une étude complète de ces deux corps avant de chercher à expliquer la part qu'ils pouvaient prendre dans les phénomènes de la maturation.

Pectine.

Tout le monde sait que certains fruits, comme les poires, les pommes, les groseilles, etc., contiennent une grande quantité d'une matière gommogélatineuse, qui a été découverte par M. Braconnot, et à laquelle il a donné le nom de pectine.

M. Braconnot a indiqué un procédé fort simple pour la préparer, c'est celui que j'ai suivi.

Il consiste à faire bouillir pendant quelque temps du jus de fruit, de pomme par exemple, pour coaguler une matière azotée que l'on a nommée albumine végétale. Quand on s'est bien assuré que la liqueur ne donne plus rien par l'ébullition, on la traite par l'alcool qui précipite la pectine; mais celle-ci entraîne avec elle des quantités très-notables de sucre et d'acide malique; il faut reprendre la pectine, la faire dissoudre de nouveau dans l'eau et la précipiter par l'alcool; on finit par la séparer, après plusieurs traitements de cette nature, de toutes les matières étrangères avec lesquelles elle est mélangée dans les fruits; je dirai dans la suite de ce mémoire à quels signes on reconnaît qu'elle est absolument pure.

Elle présente alors les propriétés suivantes : elle est blanche, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; l'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme d'une gelée transparente; elle est tout à fait sans saveur, sans aucune action sur les réactifs colorés : elle n'est pas volatile, elle se décompose par la chaleur en ne donnant aucun produit volatil défini, mais en répandant une forte odeur d'acide tartrique brûlé : quand on évapore à sec une dissolution aqueuse de pectine, on peut facilement l'enlever par plaques transparentes, et j'aurais pu la soumettre à l'analyse dans cet état pour en déterminer la composition élémentaire; mais j'ai pensé que l'analyse faite sur une pareille matière ne fournirait pas des résultats exacts, car on sait qu'il est positivement impossible d'obtenir une matière organique incristallisable, ne laissant pas de cendres après la combustion; or les cendres retiennent des quantités plus ou moins fortes de sels, de chaux et de potasse, qui dans le tube à combustion restent tantôt à l'état caustique; tantôt à l'état de carbonate, et le dosage devient alors fautif. J'ai reconnu que la pectine peut facilement se combiner avec l'oxide de plomb, et donner un sel qui se purifie parfaitement, et qui contient encore la pectine, car on peut la retirer par l'hydrogène sulfuré, ou mieux par l'acide sulfurique; quand on brûle ce sel, les produits de la combustion ne retiennent pas les plus petites quantités de chaux, ce qui prouve bien évidemment que la pectine s'y trouve combinée à l'état pur; c'est ce sel de plomb qui m'a servi à déterminer la composition de la pectine.

Première analyse.

Pectinate de plomb.	= 0,659
Acide combiné.	= 0,497
Eau.	= 0,256
Acide carbonique.	= 0,783

Deuxième analyse.

Pectinate de plomb.	= 0,503
Acide combiné.	= 0,253
Eau.	= 0,119
Acide carbonique.	= 0,401

Composition en centièmes.

Première analyse.	Deuxième analyse.	Atomes.	Théories.
C = 43,5	C = 43,5	C ²⁴	C = 45,20
H = 5,2	H = 5,1	H ³⁴	H = 5,02
O = 51,5	O = 51,4	O ²²	O = 51,78
100,0	100,0		100,00

Les analyses que je viens de donner ont été faites sur des pectinates préparés en traitant une dissolution de pectine par l'acétate neutre de plomb; mais le sel qui se précipite dans ce cas; n'est pas un sel à composition constante; la quantité d'oxyde qu'il peut contenir est variable; j'ai voulu déterminer les circonstances qui pourraient influer sur la capacité de saturation de la pectine. Quand on prépare une dissolution de pectine par le procédé que j'ai indiqué précédemment et qu'on la met immédiatement en contact avec de l'acétate neutre de plomb, il ne se fait pas de précipité; mais si on abandonne pendant quelques jours la pectine en dissolution dans l'eau, elle acquiert alors la propriété de former un précipité avec l'acétate neutre de plomb; si on analyse le précipité on lui trouve la composition suivante :

Pectinate de plomb.	= 0,154
Oxide de plomb.	= 0,021

Ce sel contient donc 15,6 pour cent d'oxide de plomb. On voit que, dans ce cas, la pectine possède une capacité de saturation bien faible. J'avais mis en réserve une certaine quantité de pectine qui avait été employée pour faire la précipitation précédente, je l'ai fait bouillir pendant une heure dans l'eau et je l'ai ensuite précipitée par l'acétate neutre de plomb. J'ai de nouveau analysé le précipité formé, et je l'ai trouvé composé de :

Pectinate de plomb.	= 0,411
Oxide de plomb.	= 0,068

Ce qui représente 16,5 pour cent d'oxide de plomb. On voit que par une simple ébullition d'une heure, la pectine avait acquis la propriété de se combiner avec une plus grande quantité d'oxide de plomb. Et enfin, pour m'assurer si la pectine avait ainsi la propriété de changer la capacité de saturation dans son contact avec l'eau, j'ai abandonné la même dissolution de pectine pendant plusieurs jours; je l'ai traitée par l'acétate de plomb; le sel a été analysé de nouveau et il a présenté pour composition :

Sel.	= 0,246
Oxide.	= 0,036

Ce qui donne 22,8 pour cent d'oxide de plomb. Ainsi donc, à n'en pas douter, l'eau exerce une action sensible sur la pectine; elle fait changer sa capacité de saturation qui va dans ce cas toujours en augmentant jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à un point fixe qui est le cas où elle peut prendre 24,6 pour cent d'oxide de plomb (1).

Ce fait est tout à fait intéressant : il montre combien il faut se tenir en garde contre les résultats que peuvent donner les substances qui sont peut-être encore sous l'influence de l'organisation, et les corps non cristallisés que l'on trouve dans la chimie végétale sont presque tous dans ce cas.

Pour avoir quelque certitude sur la capacité de saturation de la pectine, j'ai fait bouillir de la pectine pendant fort longtemps dans de l'eau distillée, et je l'ai ensuite précipitée par du sous-acétate de plomb; ce sel a présenté les nombres suivants :

Sel.	= 0,344
Oxide.	= 0,170

ce qui donne 49 p. cent d'oxide de plomb. Cette composition est précisément celle d'un pectinate bi-basique; car, en représentant la composition du pectinate neutre de plomb, par la formule C²⁴ H³⁴ O²² + Pb O, la théorie donne 24,6 p. cent d'oxide de plomb. Le pectinate bi-basique aurait pour formule C²⁴ H³⁴ O²² + 2 Pb O, ce qui donnerait 49,2 p. cent d'oxide de plomb. C'est précisément le nombre que j'ai obtenu.

Les détails que je viens de donner ici, pour la capacité de saturation de la pectine, pourront peut-être prendre de l'importance par la suite. Je crois, en effet, qu'ils peuvent mettre sur la voie de la formation des acides végétaux.

Il est probable que dans l'acte de la végétation, les acides passent par une série d'états intermédiaires dans lesquels la capacité de saturation est variable; les expériences que j'ai entreprises depuis longtemps, sur la formation des acides dans les végétaux, me mettent en droit d'énoncer cette opinion : je cite-

(1) On sait qu'un acide faible a souvent la propriété de prendre des quantités de base différentes et de former des sels acides ou basiques, selon la concentration des liqueurs, et la méthode que l'on emploie pour faire la précipitation. Je suis persuadé que les changements que la pectine éprouve dans sa capacité de saturation, ne sont pas dus à des circonstances de cette nature, car je me suis toujours arrangé pour me mettre à l'abri de ces causes d'erreur et j'ai reconnu que la même dissolution de pectine donnait toujours le même sel de plomb, quel que fût l'excès du sel précipitant. Mais au contraire, comme je l'ai démontré, la même dissolution abandonnée pendant quelques jours et placée exactement dans les mêmes circonstances que précédemment, donnait naissance à un précipité plus riche en oxyde de plomb que le premier. Ce résultat analytique et démontré du reste par la propriété que la pectine acquiert, de précipiter l'acétate neutre de plomb, ce qu'elle ne faisait pas d'abord.

rai dans ce mémoire quelques faits qui la confirmeront, du moins je l'espère.

Quant à l'influence de l'eau qui détermine ces modifications, elle est très-facile à comprendre; et les faits qui ont été observés dans ces derniers temps, sur les acides organiques et sur l'acide phosphorique, viennent en rendre compte.

On sait, en effet, maintenant, que l'eau que retient un acide, quand il est isolé, représente précisément la quantité de base qu'il doit prendre pour faire un sel neutre. On sait aussi qu'on peut faire varier la capacité de saturation d'un acide en lui enlevant une certaine quantité de son eau de constitution, ou bien en lui en donnant une nouvelle; ainsi donc la pectine que l'on fait bouillir dans l'eau, ou bien qu'on laisse en contact avec elle à la température ordinaire, prend des quantités d'eau successives, c'est ce qu'indique la capacité de saturation qui va toujours en augmentant. S'il m'avait été possible d'isoler la pectine qui avait été abandonnée dans l'eau pendant des temps différents, il n'est pas à douter que je lui eusse trouvé des quantités d'eau différentes. Mais, comme une pareille expérience n'était pas possible, j'ai voulu seulement indiquer dans quel sens la modification se produisait, en opérant sur la même matière à différents états de modification, en employant le même réactif et en me plaçant par conséquent, dans des circonstances parfaitement comparables.

Quelques chimistes ont pensé que le sucre qui se rencontre dans les fruits pourrait provenir de l'action que les acides devaient exercer sur la matière gomme-gélatineuse qui n'est autre que la pectine. Cette explication, à n'en pas douter, est fort ingénieuse et rendrait compte, si elle était exacte, de différents faits qui ont été signalés dans la maturation des fruits; aussi, m'occupant de l'étude de la pectine, j'ai dû tâcher de reconnaître si les acides avaient la propriété de la transformer en sucre.

Il était évident que si cette transformation se faisait, elle ne pouvait pas être du même ordre que celle que les acides font opérer à la gomme et à l'amidon; car la composition de la pectine n'est pas représentée par du charbon et de l'eau. Mais, MM. Stass et Piria ont démontré, dans leurs travaux sur la salicine et la phloridzine, que certaines substances organiques peuvent, sous l'influence des acides, donner naissance à plusieurs produits différents, parmi lesquels il faut compter le sucre de raisin. La pectine pouvait être de ce nombre.

J'ai donc fait bouillir la pectine pendant des heures entières avec les acides que l'on rencontre dans les fruits et même avec de l'acide sulfurique, et je n'ai jamais pu transformer la pectine en sucre. J'ai obtenu des modifications sur lesquelles je reviendrai dans la suite de ce mémoire, et qui sont celles que présente l'acide pectique dans les mêmes circonstances.

Ainsi je pense qu'il est impossible d'admettre que c'est la pectine qui, sous l'influence des acides, se transforme en sucre. Il faut même avouer que, jusqu'à présent en chimie, nous n'avons aucune donnée précise sur la formation du sucre dans les végétaux. Je crois que le problème est soluble, mais c'est le faire avancer que de rejeter une théorie qui n'est pas d'accord avec l'expérience.

Pour prouver qu'il existait une certaine relation entre la matière gélatineuse des fruits et le sucre qu'ils renferment; on avait cité un fait qui est incontestable, c'est que les fruits qui sont cuits sont sensiblement plus sucrés que ceux qui ne le sont pas, et qu'à mesure que la matière sucrée se développe, la matière gélatineuse disparaît. Je ne connais pas d'expérience exacte qui prouve qu'un fruit qui a été cuit contienne plus de sucre que celui qui ne l'a pas été; la saveur semblerait l'indiquer; mais je sais parfaitement que, d'après les expériences que j'ai faites, la quantité de pectine contenue dans un fruit augmente après que le fruit a été cuit; le jus il est vrai n'a plus la propriété de se prendre en gelée, mais cela ne tient nullement à la matière gommeuse qui se détruirait comme on l'a dit, sous l'influence des acides; mais bien à l'albumine végétale qui, en présence de la pectine, fait prendre les liqueurs en gelée, comme je l'indiquerai dans la suite de ce mémoire, et qui finit par se coaguler par la chaleur. Quand la pectine a été bien purifiée et débarrassée d'albumine, elle donne une dissolution visqueuse et fort épaisse, mais qui ne se prend pas en gelée. A la fin de ce mémoire je dirai quelques mots de l'altération que les fruits éprouvent sous l'influence de la chaleur.

Une dissolution un peu concentrée de pectine traitée par l'acide azotique se transforme avec la plus grande facilité en cette série d'acides qui ont reçu successivement les noms de malique oxalhydrique, saccharique, que M. Thaulow a examinés dans ces derniers temps, et qui d'après lui constituent un seul acide qui a la propriété de former des sels à 5 atomes de base et dans lesquels la base peut être successivement remplacée par des proportions équivalentes d'eau. Si on fait chauffer la pectine pendant longtemps avec un excès d'acide azotique, elle donne de certaines quantités d'acide mucique.

Je vais maintenant parler de l'action bien remarquable des bases sur la pectine, qui donnent naissance à un corps particulier qui n'est autre que ce que l'on sait que l'acide pectique.

M. Braconnot fut le premier qui dit que la pectine avait la propriété de se transformer en acide pectique sous l'influence des bases. Une transformation aussi curieuse devait être facile à expliquer. Déjà M. Thenard, dans son ouvrage, et M. Dumas, dans son dernier volume de chimie, avaient émis l'opinion que la production de l'acide pectique pouvait tenir à une modification isomérique de la pectine; les expériences que je vais citer confirment tout à fait cette prévision. Quand on prend une dissolution de pectine bien pure et qu'on la traite par un excès d'eau de chaux, il se forme, comme M. Braconnot l'a indiqué, un précipité de pectate de chaux insoluble dans l'eau; si on filtre la liqueur et si on l'évapore à sec, on reconnaît qu'il ne reste en dissolution aucune matière organique; cette expérience prouve déjà que la pectine, en se transformant en acide pectique, ne donne naissance à aucun autre produit. Si on retire cet acide pectique du pectate de chaux et si on le combine avec une base qui forme un sel anhydre comme l'oxide d'argent, on obtient un sel insoluble que l'on purifie par les moyens ordinaires, et qui présente la composition suivante :

Pectate d'argent. = 0,337
Oxide d'argent. . = 0,124

Ce sel contient donc 36,8 pour 100 d'oxide d'argent; en analysant ce sel par l'oxide de cuivre, il donne :

Sel = 0,403
Acide combiné . . = 0,253
Eau = 0,121
Acide carbonique. = 0,400

Ce qui donne en centièmes :

	Atomes.	Théories.
C = 43,5	C ²⁴	C = 43,20
H = 5,2	H ³⁴	H = 5,02
O = 51,5	O ²²	O = 51,78
100,0		100,00

On voit donc que l'acide pectique présente exactement la même composition que la pectine dans les sels; l'analyse du pectate de plomb, que j'ai faite bien souvent, donne les mêmes nombres. Ces résultats sont du reste d'accord avec les analyses de l'acide pectique, publiées par M. Regnault. Si l'acide pectique présente la même composition que la pectine, quand il est combiné avec l'oxide de plomb, sa capacité de saturation est différente.

On se rappelle que j'ai déterminé la capacité de saturation de la pectine, en la mettant en contact avec l'acétate neutre de plomb; j'ai voulu mettre l'acide pectique dans les mêmes circonstances, pour savoir s'il se combinerait avec une plus forte quantité d'oxide de plomb que la pectine. J'ai eu occasion en faisant cette expérience de reconnaître combien l'acide pectique avait peu de stabilité, car il m'a présenté sous l'influence de l'eau une altération qui se trouve être du même ordre que celle que j'ai signalée pour la pectine.

On sait que l'acide pectique est légèrement soluble dans l'eau; quand on le fait bouillir avec une assez grande quantité d'eau distillée, on obtient une dissolution qui, par l'évaporation, peut reproduire l'acide pectique.

J'ai placé de l'acide pectique sur un filtre, et l'ai arrosé avec de l'eau bouillante, puis j'ai reçu l'eau de lavage dans une dissolution d'acétate neutre de plomb; il s'est fait un précipité qui a présenté la composition suivante :

Pectate de plomb. = 0,265
Oxide. = 0,081

Ce qui donne 50,5 pour cent d'oxide de plomb. Ce sel a été analysé par l'oxide de cuivre :

Sel = 0,391
Acide combiné . . = 0,410
Eau = 0,201
Acide carbonique. = 0,641

Centièmes.	Atomes.	Théories.
C = 43,2	C ²⁴	C = 43,20
H = 5,4	H ³⁴	H = 5,02
O = 51,4	O ²²	O = 51,78
100,0		100,00

J'ai repris l'acide pectique qui restait sur le filtre et je l'ai fait bouillir dans l'eau pendant deux heures; j'ai mis la dissolution en contact avec l'acétate de plomb, et le sel qui s'est formé m'a donné pour composition :

Sel. . . = 0,504
Oxide. . = 0,108

Il contient donc 35 pour cent d'oxide de plomb. Et enfin le même acide pectique a été maintenu dans l'eau bouillante pendant toute une journée; la dissolution a donné un sel de plomb qui avait la composition suivante :

Sel. . . = 0,549
Oxide. . = 0,250

Ce sel contient donc 41,9 pour cent d'oxide de plomb. Son analyse a donné les résultats suivants :

Sel = 0,642
Acide combiné. . = 0,375
Eau = 0,174
Acide carbonique. = 0,579

Centièmes.	Atomes.	Théories.
C = 42,9	C ²⁴	C = 43,20
H = 5,1	H ³⁴	H = 5,02
O = 52,0	O ²²	O = 51,78
100,0		100,00

Ces différentes analyses démontrent d'abord que l'acide pectique précipité par l'acétate de plomb forme un sel qui contient plus d'oxide de plomb que le pectinate préparé dans les mêmes circonstances, et prouvent en outre que l'acide pectique éprouvant de la part de l'eau une altération sensible ne peut pas donner de sels bien définis; c'est ce qui résultait déjà des différentes capacités de saturation que M. Regnault a citées dans son mémoire sur l'acide pectique, et c'est ce qui deviendra bien plus évident encore tout à l'heure, quand j'aurai démontré que les bases en excès modifient l'acide pectique avec une grande facilité. Je viens d'expliquer quelle était la transformation que les bases faisaient éprouver à la pectine; mais on sait que les carbonates solubles agissent sur elle exactement de la même manière et la transforment en acide pectique. Il n'en est pas de même des carbonates insolubles. Les carbonates insolubles de chaux et de baryte bouillis avec une dissolution de pectine, sont décomposés; la pectine se combine alors avec la chaux et la baryte et forme des pectinates solubles, dont on peut précipiter la base et retirer la pectine; ainsi il est donc bien démontré, et c'est du reste ce que l'on aurait pu prévoir, que la pectine se combine avec les bases en se