

comportant comme un acide ordinaire, et ce n'est qu'un excès de base qui opère sa transformation en acide pectique.

Je ne reviendrai pas sur les propriétés de l'acide pectique qui sont connues de tout le monde, je dirai seulement ici que j'ai constaté l'exactitude d'un fait qui avait été annoncé; c'est que l'acide pectique chauffé avec un grand excès d'acide azotique se transforme en grande partie en acide mucique pur.

Après avoir étudié la transformation de la pectine en acide pectique sous l'influence des bases, j'ai voulu reconnaître si les modifications produites par un excès de base devaient s'arrêter à l'acide pectique; j'ai donc fait dissoudre de l'acide pectique dans un très-léger excès de potasse, et j'ai fait bouillir la dissolution pendant plusieurs heures, en ayant bien la précaution de renouveler l'eau qui s'évaporerait pour éviter la coloration de la liqueur; après un certain temps d'ébullition, qui est variable avec la quantité de matière sur laquelle on opère, j'ai reconnu que l'acide pectique avait entièrement disparu; la liqueur qui, avant l'opération, laissait précipiter l'acide pectique, quand on la traitait par un acide ne laissait plus rien précipiter dans les mêmes circonstances; je me suis assuré qu'il ne s'était pas formé la plus petite quantité d'acide oxalique. J'avais eu le soin de maintenir la liqueur peu alcaline et fort étendue.

Le sel a été neutralisé par l'acide acétique et précipité par l'acétate neutre de plomb. Il a donné les nombres suivants :

Sel . . . = 0,214
Oxide . . = 0,100

Ce qui donne 46,7 pour cent d'oxyde de plomb. Analyse élémentaire :

Sel = 0,414
Acide combiné . . = 0,220
Acide carbonique . . = 0,349

| Composition en cent. | Théories. Atomes. | Théories. |
|----------------------|----------------------|-----------|
| C = 43,7 | C ²⁴ | C = 45,20 |
| H = 5,1 | H ³⁴ | H = 5,02 |
| O = 51,2 | O ²² | O = 51,78 |
| 100,0 | | 100,00 |

Ainsi donc, la potasse en excès, en réagissant sur l'acide pectique, donne naissance à un nouvel acide bien différent de l'acide pectique, puisque, tandis que ce dernier est à peine soluble, l'autre, au contraire, est déliquescant, possède une saveur très-acide, forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux, des sels très-solubles dans l'eau et qui ne paraissent pas cristalliser. Je propose de donner à ce nouvel acide le nom de *métapectique*.

Le métapectate de potasse a été abandonné pendant plusieurs mois avec un léger excès de potasse; il a été, après ce temps, saturé par l'acide

acétique, puis précipité par l'acétate neutre de plomb, et il a donné un sel présentant la composition suivante :

Sel . . . = 0,549
Oxide . . = 0,534

Ce qui donne 60,8 pour cent d'oxyde de plomb : ce sel décomposé par l'hydrogène sulfuré a donné un acide très-énergique qui présentait les propriétés de l'acide métapectique. Les acides étendus comme les acides sulfurique, azotique, ont la propriété de transformer l'acide pectique en acide métapectique. J'ai fait bouillir, en effet, pendant deux heures de l'acide pectique avec l'acide sulfurique étendu; je n'ai arrêté l'ébullition que lorsque tout l'acide pectique a été dissout. J'ai saturé par le carbonate de baryte; j'ai isolé l'acide métapectique du sel soluble qu'il avait formé avec la baryte; j'ai ensuite traité cet acide par de l'azotate de plomb, et j'ai analysé ce sel.

Sel = 0,525
Acide combiné . . . = 0,191
Eau = 0,090
Acide carbonique . . = 0,501

| Centièmes. | Atomes. | Théories. |
|------------|-----------------|-----------|
| C = 45,5 | C ²⁴ | C = 45,20 |
| H = 5,2 | H ³⁴ | H = 5,02 |
| O = 51,5 | O ²² | O = 51,78 |
| 100,0 | | 100,00 |

La quantité de matière sur laquelle cette analyse a été faite était trop faible; mais, comme on le voit, elle indique encore que c'est de l'acide métapectique qui était combiné avec l'oxyde de plomb.

La pectine se transforme aussi en acide métapectique sous l'influence des acides.

L'acide métapectique pur est soluble dans l'eau en toutes proportions, il est même déliquescant; il est soluble dans l'alcool, il possède une saveur franchement acide et forme des sels solubles avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, la chaux. Ces sels ne cristallisent pas, l'acide métapectique n'est pas volatil : on voit que par quelques-unes de ses propriétés, il se rapprocherait de l'acide malique. Je dois même dire que, pendant quelque temps, j'ai pensé que cet acide n'était autre que l'acide malique dont quelques-unes des propriétés se seraient trouvées masquées par des matières étrangères; mais un examen plus attentif ne m'a pas permis de garder longtemps cette opinion.

Néanmoins, quand on se reporte à l'origine de cet acide métapectique, qui par son acidité ne le cède en rien aux acides énergiques que nous donnent différents fruits, on reconnaît que c'est la pectine qui sous l'influence de réactions lentes, et en passant par une série d'états intermédiaires que j'ai tâché de déterminer avec soin, a constitué un acide bien défini. Je sais qu'on pourrait citer en chimie organique bien des exemples de corps neutres qui donnent des acides énergiques, mais il me semble

qu'en général, les agents qui déterminent leur formation n'ont pas le caractère de ceux qui président aux modifications végétales; je pense que les changements que j'ai indiqués tendraient plutôt à se rapprocher de ceux qu'on observe dans la végétation.

On a vu jusqu'à présent que je me suis borné à donner les capacités de saturation des différents acides dont j'ai parlé, sans insister sur les nombres exacts auxquels elles devaient conduire; c'est que j'ai pensé qu'il me serait plus facile de faire comprendre dans quel sens les capacités de saturation venaient à se modifier et à quels nombres il fallait s'arrêter, en présentant les résultats dans leur ensemble. En consultant les capacités de saturation et la composition des sels de plomb dont j'ai fait mention, on pourrait peut-être croire que ces différents sels résultent de la combinaison d'un même acide qui, en prenant des quantités différentes de base, formeraient des sels acides à différents degrés d'acidité. Une pareille opinion ne peut pas être soutenue longtemps quand on considère que les différents sels décomposés par l'hydrogène sulfuré ou l'acide carbonique, donnent des acides qui possèdent des propriétés différentes, car l'un est soluble dans l'eau et ressemble à la gomme; l'autre est insoluble, c'est l'acide pectique, et le troisième est très-soluble et très-acide, c'est l'acide métapectique.

Nous savons maintenant par des exemples variés qu'un même acide peut, sous certaines influences, changer de capacité de saturation, et prendre alors des propriétés nouvelles. Les acides dont il a été question dans ce mémoire se trouvent précisément dans le même cas.

Je représente, par la formule suivante, la composition de la pectine C²⁴, H³⁴, O²² + H²O. Cette pectine, en se combinant avec les bases, perd un atome d'eau qui se trouve alors remplacé par un atome de base; ainsi le pectinate de plomb aurait pour formule C²⁴, H³⁴, O²² + Pl. O. Un pareil sel contiendrait 24,6 pour cent d'oxyde de plomb. On a vu par les capacités de saturation précédentes que la pectine, arrivée à un état stable, c'est-à-dire abandonnée pendant longtemps dans l'eau, formait un sel de plomb qui se rapprochait beaucoup de la composition que je viens d'indiquer; mais on a reconnu aussi qu'avant d'arriver à ce point, elle passait par des états transitoires qui étaient indiqués par les capacités de sels de plomb qui contiennent 15 puis 16 pour cent d'oxyde de plomb.

J'ai démontré ensuite que la pectine se transformait en acide pectique sous l'influence des alcalis. Je représente l'acide pectique par la formule C²⁴, H³⁴, O²² + 2 H², O.

Le pectate de plomb se trouve représenté par la formule C²⁴, H³⁴, O²² + 2 Pb. O.

Ce sel d'après la formule devrait contenir 59,6 d'oxyde de plomb : on voit que ce nombre se rapproche de celui que j'ai trouvé. Quand on veut prendre la capacité de saturation de l'acide pectique, tous les chimistes savent que les difficultés sont très-grandes; elles tiennent à la nature de l'acide; les sels que l'on obtient en traitant un pectate d'ammoniaque neutre par l'acétate de plomb ne présentent pas toujours la composition théorique; mais les résultats

se rapprochent assez du nombre que j'ai indiqué pour qu'on ne puisse admettre d'autre composition.

Ainsi donc l'acide pectique serait un acide bibasique, c'est-à-dire qui aurait la propriété de prendre 2 atomes de base pour faire des sels neutres. On sait que M. Liebig, dans son dernier mémoire qu'il a publié sur les acides organiques, a reconnu que plusieurs acides étaient bibasiques : l'acide pectique est du nombre.

J'ai dit aussi que l'acide pectique, sous l'influence d'un excès de potasse, se transforme en une série d'acides solubles dans l'eau; et j'ai donné des capacités de saturation qui prouvent que lorsque l'acide pectique a été modifié de manière à n'être plus insoluble dans l'eau, il passe par des états intermédiaires, et finit par donner un sel dont la formule est C²⁴, H³⁴, O²² + 3 Pb. O.

Un pareil sel contiendrait 62 pour cent d'oxyde de plomb. Ce nombre, comme on le voit, est bien rapproché de celui que j'ai trouvé.

On sait que M. Thaulow, dans le mémoire qu'il a publié sur l'acide saccharique, nous a fait voir qu'un acide organique pouvait prendre 3 atomes de base pour faire un sel neutre.

On concevra facilement qu'il m'était tout à fait impossible de déterminer, d'une manière rigoureuse, les capacités de saturation des acides dont je viens de parler : Je dois même dire que le but que je me suis proposé dans ce mémoire est de démontrer qu'il est certains acides de transition qui s'allèrent souvent dans l'eau et toujours en présence d'un excès de base, et dont on ne peut déterminer le poids d'atome que par approximation (1).

(1) On a vu, par les différentes analyses que j'ai citées, que la pectine, l'acide pectique, l'acide métapectique, contiennent de 5,0 à 5,2 pour 100 d'hydrogène, c'est en effet cette quantité que j'ai presque toujours obtenue, mais je dois dire cependant qu'il m'est souvent arrivé d'analyser des sels qui contenaient 4,4 d'hydrogène. Je citerai ici des analyses de pectinate de plomb et de métapectate.

| | |
|--------------------------------------|---|
| Métapectate . . . = 0,975 Centièm. | Ce sel avait été préparé en précipitant de l'acide métapectique par du sous-acétate de plomb. |
| Acide combiné . . . = 0,273 C = 42,4 | |
| Eau = 0,111 H = 4,5 | |
| Acide carboniq. = 0,419 O = 53,1 | |
| 100,0 | |

Analyse d'un pectinate de plomb préparé en précipitant une dissolution de pectine par du sous-acétate de plomb.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Pectinate de plomb . . = 0,9455 | Centièmes. |
| Acide combiné . . . = 0,3560 | C = 43,4 |
| Eau = 0,1420 | H = 4,4 |
| Acide carbonique . . = 0,5420 | O = 52,0 |
| 100,0 | |

On se rappelle aussi que M. Regnault, dans son mémoire sur l'acide pectique, a ordinairement trouvé 4,4 pour 100 d'hydrogène dans les pectates. Cette composition correspondrait à la formule C²⁴ H³⁰ O²².

Je ne pense pas que les différentes quantités d'hydrogène trouvées, proviennent d'erreurs dans les analyses. Je cite ce fait sans l'interpréter, peut-être trouverais-je l'occasion de l'expliquer plus tard.

Ainsi donc, on peut représenter la série dont j'ai parlé dans ce mémoire par le tableau suivant :

$C^{24} H^{34} O^{22} + H^2 o =$ Pectine, $C^{24} H^{34} O^{22} + Pb o =$ Pectinate de plomb.

$C^{24} H^{34} O^{22} + 2 H^2 o =$ Acide pectique, $C^{24} H^{34} O^{22} + 2 Pb o =$ Pectate de plomb.

$C^{24} H^{34} O^{22} + 3 H^2 o =$ Acide métapectique, $C^{24} H^{34} O^{22} + 3 Pb o =$ Métapectate de plomb.

On voit que j'ai laissé dans ce tableau deux places qui devraient être occupées par deux acides ; l'un ayant la propriété de prendre 5 atomes de base, et l'autre 4 atomes. Les capacités de saturation que j'ai citées précédemment prouvent que les acides existent ; mais il m'a été impossible jusqu'à présent de trouver, entre ces acides et le dernier, des caractères différents qui me permettent de les séparer.

Je ferai ici une observation qui se trouve d'accord avec tous les faits connus en chimie : c'est que les transformations de pectine en acide pectique et en acide métapectique se font avec une grande facilité, quand les corps sont à l'état naissant. C'est ainsi qu'il m'est arrivé souvent de mettre la pectine en contact avec un excès de potasse ; le pectate formé se transformait à la température ordinaire en métapectate, car la liqueur, rendue acide, ne laissait plus précipiter d'acide pectique. J'ai dit précédemment, que lorsqu'on veut transformer l'acide pectique ordinaire en acide métapectique, il fallait quelquefois une ébullition de plusieurs heures.

Tels sont à peu près les phénomènes que j'ai observés sur la pectine et l'acide pectique. J'ai indiqué, dans ce mémoire, les modifications que les agents chimiques peuvent leur faire éprouver. Il me reste maintenant à appliquer, en quelque sorte, ces expériences à la physiologie végétale ; mais de pareilles recherches sont longues et souvent infructueuses ; car il y a loin encore des transformations que nous exécutons dans nos laboratoires à celles qui se passent chaque année sous nos yeux pendant l'acte de la végétation.

Quand on regarde, au microscope ou à la loupe, une section d'un fruit vert, d'une groseille par exemple, on reconnaît facilement que la partie charnue est composée d'une infinité de petites cellules à parois assez épaisses, qui sont en quelque sorte enchâssées et maintenues dans une matière extérieure verte, d'une assez grande consistance.

Si l'on observe le fruit à mesure que la maturation avance, on voit que la disposition des cellules change de jour en jour. Elles étaient d'abord à parois épaisses et presque opaques ; elles finissent par devenir très-gonflées et transparentes ; et enfin les parois de cellules, qui sont alors très-minces, se brisent souvent, ou du moins s'étendent assez pour laisser épancher le liquide qu'elles contenaient.

Ce liquide, qui est fortement acide, se trouve en contact avec la matière extérieure, et exerce sur elle une action toute particulière ; on la voit se détruire peu à peu sous l'influence de l'acide, et se transformer peut-être en sucre et en matière muc-

lagineuse soluble dans l'eau, qui n'est autre chose que de la pectine.

Ainsi donc la pectine n'existe dans les fruits verts qu'en très-petites quantités ; elle ne se forme qu'à l'époque de la maturation ; c'est un fait que j'ai constaté bien souvent. Mais, comme je pense que, lorsqu'on applique la chimie à la physiologie végétale, il faut, autant que possible, joindre l'expérience à l'observation, c'est-à-dire reproduire directement les phénomènes naturels que l'on a observés (ce n'est que comme cela que je conçois l'application du microscope à de pareilles recherches) ; j'ai dû tâcher de former de la pectine avec des fruits verts qui n'en contenaient pas.

J'ai pris des groseilles vertes ; je les ai broyées pendant plusieurs heures avec de l'eau distillée, en ayant la précaution de changer l'eau jusqu'à ce qu'elle ne fût plus acide ; j'ai pu, après un certain temps, obtenir une masse sans saveur et sans réaction acide ; je l'ai fait bouillir avec de l'eau distillée, elle n'a rien abandonné de soluble.

J'ai alors acidifié la liqueur, soit avec de l'acide tartrique, malique, sulfurique ; j'ai vu la liqueur devenir, après un certain temps d'ébullition, très-visqueuse ; il s'était formé des masses très-considérables de pectine. Je regarde ce procédé comme étant assez facile pour obtenir la pectine parfaitement pure.

Ainsi donc, il me semble que cette expérience est tout à fait concluante : elle prouve que la pectine se forme dans les fruits sous l'influence des acides qui sont renfermés dans des cellules qui ne laissent épancher l'acide qu'à l'époque de la maturation. Quand, en effet, on regarde avec quelque attention un fruit parfaitement mûr, on reconnaît que toutes les cellules sont transparentes, distendues et perméables.

La production de la pectine sous l'influence des acides rend compte aussi d'un phénomène que tout le monde connaît, qui ne se détermine qu'à un certain moment, et qu'on exprime en disant que le fruit tourne. C'est en effet à cette époque que les cellules sont devenues transparentes et perméables, et que l'acide qu'elles contenaient a été réagir sur la matière intermédiaire pour la transformer en pectine.

Les faits que je viens de présenter expliquent aussi, d'une manière satisfaisante, l'altération qu'un fruit éprouve quand on le fait cuire. Il est évident, en effet, que la chaleur distend et finit même par briser les cellules du fruit ; l'acide peut alors, en réagissant sur la matière intermédiaire, donner la naissance à de la pectine qui, par sa saveur douce, masque en partie l'acidité du fruit. Il est probable que dans ce cas on donne naissance à une petite quantité de sucre ; mais c'est là un point que je ne veux pas aborder dans un mémoire, il est trop important dans la question de la maturation des fruits ; je ne veux le traiter que lorsque j'aurai pu rassembler des expériences nombreuses et des faits bien constatés.

Il existe donc dans les fruits une matière pulpeuse, insoluble dans l'eau, qui peut, sous l'influence des acides, se transformer très-rapidement en pectine. Cette matière insoluble n'est pas du ligneux, car on sait que le ligneux ne donne rien de

semblable dans les mêmes circonstances ; et lorsqu'on fait bouillir la partie pulpeuse des fruits avec un acide étendu, on donne naissance d'abord à une grande quantité de pectine ; mais la formation de la pectine s'arrête bientôt ; et on est bien loin de transformer toute la pulpe des fruits en matière soluble dans l'eau.

En faisant bouillir la matière pulpeuse des fruits dans de l'eau seule, on retrouve dans l'eau une petite quantité de pectine ; mais je crois que la pectine ne se forme pas dans cette circonstance, et que l'eau bouillante ne fait que dissoudre celle qui, retenue entre les cellules, a échappé à l'action mécanique de la râpe.

Je n'ai pas donné de nom à la matière insoluble qui se trouve dans les pulpes des fruits, et qui se transforme en pectine sous l'influence des acides. On conçoit, en effet, qu'il m'a été tout à fait impossible de séparer du ligneux un corps qui, comme lui, est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui n'entre en dissolution que lorsqu'il est altéré. Il pourrait bien se faire ensuite que cette matière insoluble ne fût autre chose que de la pectine combinée avec une certaine quantité de chaux, car lorsqu'on a formé de la pectine par un acide, on retrouve beaucoup de chaux en dissolution.

J'ai parlé précédemment de la transformation qu'éprouve la pectine sous l'influence des agents énergiques, comme les alcalis et les acides.

Je ferai connaître ici un fait qui vient en quelque sorte confirmer les expériences que j'ai citées précédemment, et qui m'a paru bien intéressant. Il rentre, en effet, dans les phénomènes qui tiennent à l'organisation végétale, et il démontre que nous sommes encore bien loin de connaître les agents qui modifient les substances organiques dans la végétation.

J'avais vu souvent qu'une dissolution de pectine transparente et fluide pouvait se prendre en gelée spontanément : cette transformation se produisait ordinairement quand la pectine n'était pas très-pure, et qu'elle contenait une certaine quantité de cette matière animale que l'on rencontre dans tous les fruits, et que l'on appelle albumine végétale.

J'ai pensé que cette modification pourrait bien tenir à l'action de la matière animale sur la pectine, et que ce phénomène aurait peut-être quelque analogie avec ceux que M. Liebig a fait connaître dans ses belles recherches sur l'action de l'émulsine sur l'amygdaline.

J'ai mis alors une dissolution de pectine transparente et fluide en contact avec de l'albumine végétale, retirée par l'alcool du suc de fruits ou de carottes. J'ai vu que souvent, après quelques minutes de contact, et toujours après quelques heures, la masse prenait de la viscosité, et se transformait bientôt en une matière gélatineuse et consistante qui, abandonnée pendant quelque temps, se contractait beaucoup : on pouvait alors la jeter sur un filtre, la presser, elle était devenue insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis : c'était de l'acide pectique.

Ainsi donc, sous l'influence d'une force inconnue jusqu'à présent, et qui cependant détermine la fermentation, la putréfaction, la formation de l'huile

d'amandes, et de bien d'autres substances encore, la pectine éprouve un changement isomérique et se transforme en acide pectique.

Ce fait vient expliquer certains phénomènes qui avaient été observés sur les sucres de fruits, et peut rendre compte de la formation des gelées végétales.

Il est évident, en effet, d'après ce que je viens de dire précédemment, qu'une gelée est produite par la transformation de la pectine en acide pectique sous l'influence de l'albumine végétale qui existe dans les fruits. Si on fait bouillir pendant longtemps un suc de fruits, on pourra souvent, comme tout le monde sait, ne plus donner de gelée, parce que l'ébullition trop prolongée aura détruit ou coagulé la matière qui est destinée à former la gelée. Il paraît, cependant, que l'albumine végétale coagulée peut encore agir sur la pectine et la transformer en acide pectique, et qu'elle ne perd cette propriété qu'après quelque temps d'ébullition.

Une gelée peut aussi disparaître quand on vient à la faire chauffer, parce qu'on détruit la disposition particulière de l'acide pectique qui lui donne les propriétés de solidifier une grande masse d'eau, la chaleur le contracte ; et parce qu'en faisant bouillir trop longtemps, l'acide pectique peut être transformé sous l'influence de l'acide malique des fruits en acide métapectique, soluble dans l'eau.

En voyant la pectine se changer sous l'influence de l'albumine végétale en acide pectique, qui présente déjà des réactions acides, j'ai pensé que certains acides que l'on rencontre dans les végétaux pourraient prendre naissance dans des circonstances semblables.

Cette question sera traitée dans un autre numéro.

(Ibidem.)

10. Analyse d'une ossification complète d'un rein chez le cheval ; par M. LASSAIGNE.

L'observation qui fait le sujet de cette note a été constatée par M. le professeur Rigot, à l'école royale d'Alfort, sur un vieux cheval sacrifié pour études anatomiques.

Le rein dont il s'agit était blanchâtre, spongieux et dur au toucher ; par la pression entre les doigts il s'en écoulait un liquide laiteux, inodore, chargé d'une très-grande quantité d'albumine. Mais en macération dans l'eau froide pour le débarrasser de ce liquide albumineux, il ressemblait alors à un tissu cartilagineux en partie ossifié. L'apparence de ce rein ayant d'abord fait supposer qu'il était peut-être pénétré dans toutes ses parties par de la matière calculeuse, il devenait donc intéressant, pour fixer son opinion à cet égard, d'en soumettre une portion à l'analyse chimique, c'est ce que nous avons entrepris de faire sur l'invitation de M. le professeur Rigot.

Une partie de ce tissu solidifié a été mis en contact avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, aussitôt une légère effervescence s'est manifestée à sa surface par suite d'une dissolution.

Après douze heures de contact la substance du rein était tout à fait ramollie quoique son volume fût peu diminué; la liqueur a été alors décantée et sursaturée par l'ammoniaque qui a produit un précipité blanc, gélatineux, très-abondant, qu'on a reconnu par un examen ultérieur être du sousphosphate de chaux. La dissolution d'où ce sel avait été séparé a formé ensuite avec l'oxalate d'ammoniaque un précipité blanc indiquant la préexistence du carbonate calcaire. Ces deux sels se sont trouvés, à très-peu de chose près, dans les proportions où ils se rencontrent dans la substance osseuse proprement dite.

L'analyse quantitative que nous en avons faite nous a donné 5,5 de phosphate contre 1 de carbonate.

(Journal de Chimie méd., mai.)

11. De la présence du cuivre dans divers produits naturels; par A. THEULLEN, pharmacien de Paris, membre de la Société de pharmacie, de celle de chimie médicale et de la Société des sciences naturelles de Bruges.

La présence du cuivre natif dans divers produits naturels paraissait bien démontrée et semblait ne plus être le sujet d'aucun doute, surtout depuis la publication des derniers travaux de MM. Devergie et Hervy, qui ont fait connaître à l'Académie de Médecine qu'il existait dans les tissus de l'homme et des animaux de petites proportions de cuivre et de plomb.

Cette question vient d'être soulevée de nouveau en Belgique, et deux opinions différentes ont été émises.

M. Rotermand, élève en chimie, établit qu'il existe du cuivre natif dans tous les grains.

M. Koperynsch'y, qui vient de publier un travail sur la sophistication du pain, pense que ce métal n'existe pas dans le pain, et il dit qu'il n'en a trouvé aucune trace dans les grains.

Cette question a beaucoup d'importance, surtout lorsque l'on considère que de petites quantités de sulfate de cuivre ont été introduites par quelques boulangers dans la pâte, lors de la panification, et que des recherches sont souvent faites dans le but de reconnaître la présence du cuivre provenant de ce sel.

Cette question a plus d'importance encore en Belgique, où l'emploi du sulfate de cuivre est en ce moment le sujet de recherches juridiques. Quoique ce sel ne soit plus employé en France, grâce aux mesures prises par l'autorité, il n'en est pas moins vrai qu'il serait très-utile qu'une question aussi grave fût tranchée, et que des recherches fussent faites, par ordre de l'autorité, par des hommes dont le nom serait une garantie, et qui donneraient force de loi aux résultats de leurs expériences. Cette mesure est d'autant plus urgente que M. Rotermand n'est pas le premier qui ait reconnu la présence du

cuivre natif dans les produits organiques, ainsi que je vais le démontrer, en rappelant en quelques mots les travaux faits à ce sujet, et que je classerai par ordre de dates.

En 1828, M. Boudet oncle fit connaître à la Société de pharmacie de Paris, dans sa séance du 15 mars, que M. Vauquelin avait annoncé à l'institut que M. Sarzeau avait découvert la présence du cuivre dans un grand nombre de végétaux.

M. Vauquelin avait déjà trouvé ce métal dans le sang; mais, comme il s'était servi d'un vase de cuivre, il attribua au vase, le cuivre qu'il avait trouvé dans les cendres.

En 1850, M. Sarzeau publia dans le *Journal de Pharmacie*, tome XVI, page 505, un travail sur la présence du cuivre dans les végétaux et dans le sang.

Dans ce travail l'auteur, voulant rendre à chacun ce qui lui appartient, établit d'après Berzélius, dans son *Traité du Chalumeau* publié en 1821, page 7, 1° que Gahn, longtemps avant qu'on agît la question de savoir si les cendres des végétaux renfermaient du cuivre, avait, à plusieurs reprises, extrait ce métal des cendres de diverses espèces de papier; 2° que Vauquelin, en faisant l'analyse d'une plante, y avait trouvé du cuivre, d'une manière plus concluante;

3° Que la découverte du cuivre dans les végétaux appartient à Meissner, qui l'a reconnu dans un grand nombre de plantes exotiques et indigènes. Le procédé, dont il s'est servi pour l'en extraire, est publié dans Schweigger, vol. XVII, page 540 et 456. Voici ce procédé. On incinère, on lave les cendres avec de l'eau distillée pour enlever les sels solubles, on fait bouillir le résidu avec de l'acide hydrochlorique, on sature la dissolution avec l'ammoniaque, de manière à ne laisser dans le liquide qu'un léger excès d'acide, on filtre et on plonge dans le liquide une lame de fer ou de zinc, qui prend un aspect cuivré, au bout d'un ou de deux jours.

M. Sarzeau, d'après ces diverses expériences, établit ainsi les quantités de cuivre qu'il a obtenues des substances ci-après désignées :

| | |
|---|--------------------|
| 500 gr. de quinq. gris ont donné | 2 millig. de cuiv. |
| » » de garance. | 2 » |
| » » de café vert Martinique. 4 | » |
| » » de café Bourbon jaune doré. | 4 » |
| 256 » de marc de café. | 5 forts. |
| 1 Kilog. 1/2 de froment incinéré | 7 cuivre. |
| 1 » 1/2 de belle farine. | 1 » |
| 1 » de sang pris froid. 1 | » |

M. Sarzeau dit aussi avoir trouvé du cuivre dans le son, le thé, le riz, le sarazin, le seigle, l'orge, l'avoine, et dans l'écorce de malambo. Mais, comme il a agi sur de trop faibles quantités, il n'a pu déterminer dans quelles proportions le cuivre y existait.

Ce chimiste concluait de ses expériences que la consommation annuelle de la farine destinée à alimenter la France, représentait sept milliards, trois cents millions de kilogrammes de froment, contenant trente-quatre mille soixante et un kilogramme de cuivre.

M. Sarzeau dit aussi que le son contient une plus grande quantité de cuivre que le froment et la farine, mais qu'il n'a pu en préciser le poids, à cause d'un accident arrivé pendant l'opération.

M. Sarzeau a substitué un autre procédé à celui de Meissner, il consiste 1° à laver les cendres avec de l'eau pour enlever les sels solubles; 2° à traiter par l'acide hydrochlorique, à saturer la dissolution par l'ammoniaque en excès, à filtrer la liqueur; 3° à précipiter le cuivre par le prussiate de potasse; 4° à décomposer le prussiate obtenu par l'action de la chaleur, et à traiter le résidu par de l'acide sulfurique faible pour le convertir en sulfate; 5° à décomposer ce sulfate par une lame de fer. M. Sarzeau dit qu'il ne faut pas opérer sur moins de 500 gram. (1 livre).

Après avoir signalé les moyens qu'il a suivis pour obtenir ces résultats, M. Sarzeau dit positivement : « Les chimistes, appelés à prononcer dans des cas d'empoisonnement, se trouveront ainsi avisés de se tenir sur leurs gardes, lorsque, examinant des quantités assez fortes de matières animales, ils ne rencontreront que des traces de cuivre, je dis des traces, car je ne pense pas qu'il existe plus d'un milligramme de cuivre par kilogramme de sang pris froid. »

(1). En 1852, Pierre Perreti, professeur de chimie et de pharmacie au grand collège à Rome, publia un travail sur la présence du cuivre dans les vins. Ce savant fait connaître les moyens à l'aide desquels il est parvenu à y découvrir ce métal et à distinguer, lorsqu'il y existe naturellement, ou lorsqu'il y a été introduit.

En 1855, M. Boutigny, pharmacien à Évreux, publia un mémoire ayant pour titre: *De la présence du cuivre dans le blé et dans un grand nombre d'autres substances.*

Les conclusions de ce mémoire qui se trouve dans le *Journal de Chimie médicale*, tome IX, p. 147, méritent d'être rapportées.

Voici comment M. Boutigny résume les résultats qu'il a obtenus de ses expériences :

1° Les aliments ou boissons préparés dans des vases de cuivre contiennent presque toujours des quantités plus ou moins grandes de cuivre, ce qui fait désirer que ce métal puisse être remplacé pour les usages culinaires;

2° Le vin, le cidre et le blé, recèlent quelquefois des atomes de cuivre, mais seulement lorsque le sol dans lequel croissent les pommiers, la vigne et le blé, en contient; ce qui permet d'affirmer que la présence du cuivre dans les végétaux n'est point le résultat de l'acte de la végétation, mais bien de l'absorption;

3° La découverte du cuivre dans les aliments ou boissons soulève une question de médecine légale qui nécessite de nouvelles recherches, et qui doit, en attendant, rendre les experts très-circonspects

(1) M. Sarzeau dit que l'on peut reconnaître à l'aide du chalumeau le cuivre du sulfate ajouté au pain, ce qui n'arrive pas par le cuivre qui forme partie constituante du blé et des farines.

dans les cas d'empoisonnement par le cuivre. En 1857, M. Bouchardat annonça la présence du cuivre dans les moules, et termine sa note par ce passage (1) :

« Il résulte de ces faits que les moules peuvent naturellement contenir une quantité de cuivre assez grande pour empoisonner. »

M. Bouchardat rapporte la présence de ce cuivre, à ce que les moules avaient été recueillies sur le doublage des vaisseaux, il dit avoir obtenu ce métal en employant le procédé indiqué par M. Sarzeau.

L'opinion de M. Bouchardat, qui consisterait à faire dépendre l'action vénéreuse des moules du cuivre qu'elles contiendraient, a été combattue par M. Orfila (2). Voici ce que ce savant dit à propos des moules :

« Quant aux préparations cuivreuses, comment concevoir leur introduction dans le corps de ces mollusques? Sans doute, après leur dissolution dans l'eau; or, les analyses des eaux de la mer, faites dans différents lieux, n'y ont jamais démontré un atome de cuivre, d'ailleurs ces animaux ne seraient-ils pas tués, par l'ingestion d'une préparation cuivreuse. »

D'après ce que je viens d'exposer plus haut, il me semble que l'existence du cuivre à l'état natif dans diverses substances est bien démontrée, nous pensons aussi que les publications faites tout récemment par M. Orfila peuvent permettre d'opérer avec plus de rapidité, en traitant la farine ou le pain par l'acide nitrique pur, obtenant un charbon nitrique, le pulvérisant, le traitant par l'eau distillée, filtrant, faisant passer un courant d'acide sulfurique dans la liqueur filtrée, recueillant le précipité, le convertissant en sulfate, et faisant usage de la lame de fer. On pourrait encore incinérer le reste du charbon pour y rechercher le cuivre, si, ce qui n'est pas probable, il était resté de ce métal dans le charbon.

(Ibidem.)

12. Analyse des feuilles de la *digitalis ambigua*; par SCHLESINGER.

D'après ce chimiste, 100 parties de ces feuilles sèches sont composées de :

| | |
|--|-------|
| Chlorophylle, en deux diverses modificat. | 12,67 |
| Résine. | 11,59 |
| Matière extractive de sulfate de chaux. | 8,56 |
| Matière colorante. | 22,86 |
| Gomme avec chlorure de sodium et sulfate de chaux. | 14,90 |
| Phosphate de magnésie. | 2,91 |
| Albumine. | 12,67 |
| Fibre | 14,04 |

100,00

(1) Voir les *Annales d'hygiène*, t. XVII, p. 358.

(2) Dans sa *Toxicologie*, t. II, p. 42.

Les feuilles fraîches contiennent 81,5 d'eau. 122 grammes ont donné 17 décigrammes de cendres composées en grains de

| | |
|-----------------------------|--------|
| Phosphate de magnésie. | 5,495 |
| Sulfate de chaux. | 10,259 |
| Carbonate calcaire. | 6,275 |
| Chlorure de sodium. | 7,361 |
| Silice | 4,250 |
| | 51,856 |

(Pharm. centralblatt.)

15. Protéine du cristallin ; par G. J. MULDER (1).

M. Berzélius, qui a enrichi la chimie animale par des découvertes non moins nombreuses qu'il ne l'a fait dans la chimie inorganique, a découvert entre les éléments qui composent le cristallin, une matière albumineuse qui s'écarte un peu de l'albumine par une propriété qui lui est particulière. La matière qu'il a trouvée pour 53,9 p. c. dans le cristallin, ne prend pas en masse cohérente comme l'albumine, en la coagulant, mais devient grenue. Du reste il a trouvé les mêmes propriétés dans l'albumine que dans la matière en question.

Il était probable que la dite différence ne serait produite que par une substance combinée soit avec la matière du cristallin, soit avec la matière de l'albumine, comme par exemple, la matière caséuse offre de la fibrine, et comme celle-ci, diffère à son tour de l'albumine, du serum et des œufs.

Pour obtenir la matière du cristallin, j'ai pris cinquante yeux de vaches. Le cristallin a été extrait avec soin, lavés avec de l'eau, ensuite broyé pour rompre les cellules, mêlé avec de l'eau et filtré. La liqueur chauffée au bain-marie se coagulait promptement en grumeaux. Séchée, la matière a été divisée et traitée par de l'eau et de l'alcool bouillants, ensuite séchée à 150°.

La matière ainsi obtenue était parfaitement blanche, et partageait toutes les propriétés de l'albumine, excepté qu'elle se laisse très-facilement diviser en poudre impalpable.

Traitée avec de la potasse faible dans un vase d'argent, elle colore le métal en noir. Elle contient donc du soufre libre, mais en quantité extrêmement faible et beaucoup plus faible encore que la fibrine, l'albumine et la matière caséuse.

Elle ne contient point de phosphore libre.

0,170 ont donné 0,001 de cendres blanches, ou 0,59 p. c. M. Berzélius y a rencontré 0,5 p. c. 0,516 séchés à 150°, dans lesquels 0,514 de ma-

(1) Cet article est extrait d'un journal, qui bien que publié en Hollande, est écrit en français; l'article qu'on va lire, est de l'un des rédacteurs; il est reproduit *textuellement*.

tière organique, ont donné 0,629 d'acide carbonique et 0,196 d'eau. (?)

L'acide carbonique et le nitrogène, obtenus pendant la combustion, ont été trouvés = 40 : 5 en volume.

Une expérience directe sur le gaz nitrogène a donné : 0,515 de matière, gaz avant l'expérience dans l'appareil 76 cent. cub. à 15° et 759, 4^{mm}.

Gaz après l'expérience 148 cent. cub. à 18° et 760, 5^{mm}. Ce qui donne 16,51 p. c.

La composition de la matière du cristallin est donc :

| | Trouvé. | At. | Calculé. |
|------------|---------|-----|----------|
| Carbone. | 53,59 | 40 | 53,29 |
| Hydrogène. | 6,94 | 62 | 7,00 |
| Nitrogène. | 16,51 | 10 | 16,01 |
| Oxigène. | 21,16 | 12 | 21,70 |

La quantité de soufre y combinée équivaut à 1 at. sur 15 at. de la protéine.

0,548 dissous dans de l'acide nitrique et précipités par un sel barytique, ont donné 0,010 de sulfate barytique, ou 0,00158 de soufre, ce qui donne 0,252 de soufre libre p. c. La même expérience répétée a donné sur 1,000 de la matière du cristallin 0,020 de sulfate barytique. En comparant la matière du cristallin avec la fibrine, l'albumine et la matière caséuse, on trouve que 15 at. du corps organique se combinent avec 1 at. de soufre. Elle diffère donc essentiellement des corps cités, quoique les éléments organiques soient les mêmes et en même relation.

La matière du cristallin, dissoute dans l'acide nitrique, et précipitée au moyen de l'ammoniaque, a donné la même quantité d'acide phosphorique, qui donne une solution de la matière du cristallin dans de l'acide hydrochlorique; l'acide phosphorique appartient au phosphate calcique. Elle ne contient donc pas de phosphore libre. Par cette absence de phosphore elle se rapproche de la matière caséuse, mais elle en diffère par la combinaison de 15 at. de la matière organique, avec 1 at. de soufre. L'artère du cristallin, en séparant la belle matière qui forme ce corps superbe de la protéine du serum du sang, ne fait donc que retenir 1 at. de sulfure de phosphore et 175 at. de soufre, tandis que la protéine du serum en sort, combinée avec 275 at. de soufre libre. Ce n'est donc pas une sécrétion fort compliquée, mais c'en est une qui ne concerne que les éléments inorganiques. Les autres substances solubles du sang, excepté peut-être 5,7 p. c. de matières extractives du cristallin, qu'on ne connaît point avec précision, en sont simultanément retenues. Il se peut qu'elles soient les mêmes que celles que l'on rencontre dans le sang; mais on ne peut rien affirmer sur leur nature.

La matière du cristallin portée toute sèche dans de l'acide sulfurique concentré, se gonfle en une matière gélatineuse transparente, comme la protéine de la matière caséuse, la fibrine, etc. En y ajoutant de l'eau, elle se contracte en une poudre dure. Bien lavée elle retient l'acide sulfurique en proportion égale à celle qu'on rencontre dans l'acide sulfo-protéique.

0,357 d'une telle combinaison, séchés à 150°, dissous dans de l'acide nitrique et précipités par un sel barytique, ont donné 0,149 de sulfate barytique. En retranchant 0,010 de ce sulfate appartenant au soufre libre du cristallin (voyez plus haut), la quantité de sulfate barytique devient 0,159. Ce qui représente 0,0478 d'acide sulfurique. Nous avons obtenu ainsi pour la composition de l'acide sulfo-protéique du cristallin :

| | Trouvé. | At. | Calculé. |
|-------------------|---------|-----|----------|
| Protéine. | 91,57 | 1 | 91,69 |
| Acide sulfurique. | 8,65 | 1 | 8,51 |

Il n'est donc plus douteux que la matière du cristallin ne soit de la protéine, ayant la même composition et le même poids de l'atome, que la protéine pure de l'albumine, de la fibrine, de la matière caséuse, etc.

(Bull. des scienc. phys. et natur. en Neerlande.)

II. HYGIÈNE, DIÉTÉTIQUE, PHARMACOLOGIE ET TOXICOLOGIE.

14. *Expériences cliniques sur le sulfate de cuivre étudié comme agent vomitif*; par A. TOULMOUCHE, docteur-médecin, membre correspondant de l'Académie royale de médecine, etc., et professeur à l'école secondaire de médecine de Rennes.

La médecine pratique s'étant de tout temps appuyée sur un empirisme raisonné, le principal moyen de contribuer à ses progrès doit donc consister à essayer les agents thérapeutiques, à multiplier les essais cliniques, à noter les phénomènes qui surviennent après leur emploi, et enfin à rapprocher tous les faits sur un même point de thérapeutique, pour s'élever à des considérations générales et d'application.

S'il n'est pas donné aux hommes les plus éclairés de faire des découvertes, au moins est-il en leur pouvoir de chercher à utiliser leurs observations, à les coordonner et à en tirer des conséquences utiles pour la pratique et propres à rendre plus positifs les préceptes de leur art.

C'est ce que j'ai eu l'intention de faire pour le sulfate de cuivre, relativement à l'appréciation des doses auxquelles on peut l'administrer avec plus de sûreté pour remplir la médication vomitive.

Si j'ai tenu à éclairer ce point clinique, c'est que j'avais reconnu toute l'incertitude qui régnait à cet égard dans les divers traités de matière médicale. On s'en convaincra par la lecture de l'analyse rapide que je vais présenter de tout ce qui a été écrit sur cette substance minérale, considérée comme agent vomitif. Après cette revue, je relaterai les résultats des épreuves cliniques auxquelles je l'ai soumise; puis j'en présenterai le tableau; ensuite je citerai deux ou trois expériences dans chaque section relative aux doses, et enfin je terminerai par des conclusions pratiques.

1° Geoffroy, dans son *Traité de matière médicale*, à l'article *Cuivre*, parle assez longtemps de ce métal et de son sulfure, mais il ne connaissait pas son sulfate.

2° Desbois (de Rochefort), dans son *Cours élémentaire*, ne se préoccupe du sulfate de cuivre que comme d'un caustique employé à l'extérieur et produisant intérieurement l'empoisonnement, et ensuite des moyens de combattre ce dernier; mais il n'en traite point comme vomitif.

On peut faire la même observation par rapport à une seconde édition de cet ouvrage publiée en 1817 par M. Lullier-Winslow.

3° Cullen, dans son *Traité de matière médicale*, ne dit rien, à l'article *Vomitif*, du sulfate de cuivre.

4° Dans celui de SCHWILGUÉ, troisième édition, publié par Nysten, en 1818, il n'est parlé de ce sel que sous le rapport de sa composition chimique.

5° Alibert, dans son ouvrage sur la thérapeutique et la matière médicale, fait l'histoire naturelle du cuivre, décrit ses propriétés physiques et chimiques, l'espèce d'empoisonnement qui résulte de l'administration de ses oxides; cite pour son action médicale le sel ammoniacal cuivreux, mais ne parle aucunement du sulfate de cuivre comme vomitif.

6° M. Barbier, dans son *Traité de matière médicale*, n'a écrit que sur le sulfate ammoniacal et l'acétate de cuivre.

7° Dans le premier dictionnaire de médecine, publié en 1815, M. Guersant, à l'article *Cuivre*, ne dit rien des propriétés thérapeutiques de son sulfate. Il rappelle seulement que les médecins du siècle dernier le donnaient comme vomitif, mais il n'indique point à quelle dose; tandis qu'Alston, Hannmann, Hoffmann, le prescrivait à celle d'à peu près 5 centig. par 51 gr. 25 centig. d'eau; et en Angleterre, le docteur Simmons, à celle de plusieurs centig. Mais combien? et Thomas Maryat, à celle de 10 centig., associés à 10 autres de tartrate antimonié de potasse. Mais alors, c'est indubitablement ce dernier agent qui provoque les vomissements, comme le prouveront les expériences auxquelles j'ai soumis ce sel cuivreux.

8° Dans le second en vingt et un volumes, publié en 1828, M. Orfila, à l'article *Cuivre*, après avoir à peu près répété celui du premier, dit qu'il ne croit pas qu'on doive se servir du sulfate de cuivre comme vomitif, parce qu'il est *extrêmement vénéneux, même lorsqu'il est expulsé en grande partie par le vomissement*. On verra par les épreuves cliniques auxquelles j'ai soumis ce sel, qu'il y a quelque exagération dans cette assertion, au moins par rapport à l'homme. Il n'a indiqué les doses de cet agent thérapeutique que comme tonique, à 15 milligr. ou à 26 milligr. qu'on peut augmenter, dit-il, graduellement, tant qu'on ne détermine pas d'évacuations par le haut.