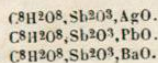


Les autres émétiques éprouvent une pareille déshydratation et deviennent :



Les émétiques ainsi déshydratés ne contiennent donc plus les éléments de l'acide tartrique anhydre.

Lorsque l'émétique est chauffé au rouge, il se décompose complètement, et laisse un résidu poreux qui contient un alliage de potassium et d'antimoine mêlé à du charbon. Cet alliage est avide d'oxygène et peut souvent s'enflammer immédiatement lorsqu'on le met dans l'eau : il se forme alors de la potasse, et il se produit un dégagement d'hydrogène. Si l'émétique, avant la calcination, a été préalablement mélangé avec du noir de fumée, l'alliage, qui se trouve alors divisé par le charbon, peut devenir pyrophorique et s'enflammer avec détonation, quand on le met en contact avec l'air humide (voir *Antimoine*).

La crème de tartre se combine avec quelques acides faibles et produit des composés que l'on a comparés à l'émétique. En faisant réagir de l'acide borique sur du bitartrate de potasse, on obtient en dissolution un corps qui porte le nom de *crème de tartre soluble*. Ce sel, chauffé à une température de 250 degrés, perd 2 équivalents d'eau comme les émétiques (MM. Soubeiran et Capitaine).

L'acide arsénieux peut, comme l'acide borique, se combiner avec la crème de tartre. On a obtenu une combinaison du tartrate acide de potasse avec l'acide arsénique (Pelouze). L'acide antimonique se combine également avec le bitartrate de potasse (Fremy).

(*) **Action de la chaleur sur l'acide tartrique.** — L'action de la chaleur sur l'acide tartrique constitue un des points les plus intéressants de l'histoire des corps pyrogénés. La découverte de l'acide tartrique anhydre et d'une série d'hydrates qui forment autant d'acides distincts, vient établir une analogie frappante entre les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide tartrique et celles que nous avons examinées en détail en traitant des hydrates de l'acide phosphorique. On a reconnu, en effet, que l'acide tartrique anhydre peut, comme l'acide phosphorique, former des hydrates qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, et qui, pour produire des sels neutres, prennent une proportion de base qui correspond exactement à la quantité d'eau qu'ils retiennent lorsqu'ils sont isolés (Fremy).

Les corps précédents constituent la première phase de décomposition de l'acide tartrique. Les acides qu'elle comprend ne diffèrent, comme on le voit, de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau ; ils sont de plus caractérisés par la propriété de pouvoir régénérer l'acide tartrique par l'action de l'eau, tandis que les acides qui se produisent ensuite, dans la seconde période de décomposition, diffèrent de l'acide tartrique par de l'acide carbonique, et ne peuvent, dans aucun cas, reproduire l'acide tartrique.

En outre, l'acide tartrique, soumis à l'action d'une température de 170°, entre en fusion et se transforme, sans rien perdre de son poids, en deux nouveaux acides isomériques qui ont été nommés : *acide métatartrique* et *acide isotartrique* (Laurent et Gerhardt).

En chauffant l'acide tartrique avec précaution, on obtient les corps suivants :

1° L'acide tartralique $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, 1\frac{1}{2}\text{HO}$, qui est déliquescent et qui forme avec la chaux un sel soluble ;

2° L'acide tartrélique $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, \text{HO}$, qui est déliquescent comme le précédent, mais qui produit avec la chaux un sel visqueux et insoluble ;

3° L'acide tartrique anhydre $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^9$, qui est insoluble dans l'eau ;

4° L'acide pyruvique $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}, 2\text{HO}$.

5° L'acide pyrolartrique $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^6, 2\text{HO}$.

Ces deux derniers acides sont pyrogénés et ne reproduisent dans aucune circonstance l'acide tartrique.

(*) ACIDE PARATARTRIQUE OU RACÉMIQUE. $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, 2\text{HO}, \text{HO}$.

Un travail important de M. Pasteur a donné à l'acide paratartrique une grande importance théorique. Ce chimiste a démontré que l'acide paratartrique n'exerce aucune action rotatoire sur le plan de polarisation, parce qu'il est formé par la réunion, en poids égaux, de deux acides, dont l'un est l'acide tartrique lui-même, et l'autre un acide qui n'en diffère que par une opposition d'hémiédrie dans les formes cristallines, et par un pouvoir rotatoire identiquement égal, mais de sens opposé.

L'acide tartrique ordinaire retiré de l'acide paratartrique par M. Pasteur a été nommé *acide dextro-racémique* pour rappeler son origine ; le second acide a reçu le nom d'*acide lévo-racémique* : il cristallise sous la même forme que l'acide tartrique ; seulement ses cristaux portent des facettes hémiédriques de sens

opposé. Cet acide est exactement l'inverse de l'acide tartrique, quant à ses propriétés rotatoires qui s'exercent à gauche. Les acides lévo-racémique et dextro-racémique, étant dissous ensemble et à poids égaux, se combinent, et reproduisent ainsi de l'acide paratartrique qui devient neutre à la lumière polarisée.

Cet acide, comparé à l'acide tartrique, présente un des exemples les plus remarquables d'isomérisie que l'on puisse citer en chimie. L'acide paratartrique et les paratartrates sont, en effet, isomériques avec l'acide tartrique et les tartrates, et ils ont le même équivalent; cette isomérisie se retrouve encore dans quelques dérivés de ces deux acides.

L'acide paratartrique a été découvert par M. Kesner, de Thann, qui lui avait donné le nom d'acide *thannique*. Ce nom fut remplacé par celui d'acide *paratartrique* lorsque Gay-Lussac et Berzelius eurent prouvé que l'acide thannique était isomérique avec l'acide tartrique.

Cet acide est solide; il cristallise avec plus de facilité que l'acide tartrique. Ses cristaux sont des prismes obliques à base rhombe. Ils contiennent 3 équivalents d'eau: un de ces équivalents se dégage à 100 degrés. Les cristaux d'acide paratartrique s'effleurissent à l'air. La dissolution de cet acide précipite l'azotate de chaux et le chlorure de calcium. Cette propriété, qui indique une grande insolubilité du paratartrate de chaux, permet de distinguer l'acide paratartrique de l'acide tartrique; ce dernier acide, en effet, ne précipite pas les sels de chaux précédents.

L'acide paratartrique, soumis à l'action de la chaleur, perd successivement plusieurs équivalents d'eau, et produit une série de nouveaux acides qui, mis en présence de l'eau, régénèrent l'acide paratartrique cristallisé (Fremy).

M. Pasteur a pu transformer l'acide tartrique en acide racémique en chauffant certaines combinaisons d'acide tartrique avec des bases organiques.

(*) ACIDE CITRIQUE. $C^3H^5O^4$, 3HO.

Cet acide a été découvert par Scheele, en 1784. Il existe dans un grand nombre de fruits acides, tels que les citrons, les oranges, les tamarins, les baies vertes des groseilles à maquereau, les baies rouges des groseilles communes, les fraises, etc. Il se trouve dans ces fruits tantôt à l'état de liberté, tantôt à l'état de citrate acide. On le retire ordinairement du suc de citron.

On commence par clarifier ce suc en le faisant bouillir avec

du blanc d'œuf, puis on le traite par de la craie jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. On emploie ordinairement 1 partie de craie pour saturer 46 parties de jus de citron: une partie du citrate de chaux se précipite pendant cette saturation, mais une autre partie reste en dissolution à l'état de sel acide. On ajoute alors dans la liqueur une certaine quantité d'eau de chaux, jusqu'à ce qu'elle soit neutre au tournesol. Tout le citrate devient insoluble et se dépose; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau ne soit plus colorée.

On décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique en léger excès, qui forme du sulfate de chaux peu soluble et de l'acide citrique qui reste dans la liqueur; on filtre de nouveau la dissolution, on la concentre dans une chaudière de plomb, et on l'abandonne au refroidissement lorsque sa surface commence à se recouvrir d'une pellicule; il se dépose alors de beaux cristaux d'acide citrique.

En Angleterre, où la fabrication de l'acide citrique se fait en grand, on opère en général avec les proportions suivantes: 10 parties de jus de citron neutralisé par la craie sont traitées par 9 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,845, étendu de 56 parties d'eau.

2 litres de jus de citron de bonne qualité donnent environ 250 à 260 grammes d'acide citrique cristallisé.

M. Tilloy, de Dijon, a proposé de retirer l'acide citrique du suc de groseilles à maquereau mûres. Il soumet d'abord le suc à la fermentation, le distille pour en retirer l'alcool, puis sature la liqueur par la craie, et décompose ensuite le citrate de chaux par l'acide sulfurique.

100 parties de groseilles donnent ainsi 10 parties d'alcool de 0,928 de densité et 1 partie d'acide citrique cristallisé.

L'acide citrique est considéré comme un acide tribasique; il a pour formule $C^3H^5O^4, 3HO$. Ces 3 équivalents d'eau peuvent être remplacés par 3 équivalents de base; les citrates sont représentés par $C^3H^5O^4, 3MO$. On sait qu'un oxyde métallique peut être remplacé quelquefois par de l'eau qui joue le rôle de base; certains citrates ont pour formule $C^3H^5O^4, 2MO, HO$ — $C^3H^5O^4, MO, 2HO$.

On a représenté longtemps l'acide citrique par la formule $C^3H^5O^4, HO$. On admettait alors que cet acide était monobasique, et que les citrates neutres avaient pour composition $C^3H^5O^4, MO$. Mais en étudiant avec soin l'action de la chaleur sur les citrates, on vit que ces sels perdaient $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau. Afin de ne pas introduire de fractions d'équivalents dans la constitution de

ces sels, on a multiplié la formule de l'acide citrique par 3. L'acide citrique est devenu alors $C^{12}H^{20}O^{11},3HO$, et les citrates ont été représentés par la formule générale $C^{12}H^{20}O^{11},3MO$.

L'acide citrique est soluble dans l'eau et cristallise en prismes rhomboïdaux; sa saveur est acide et agréable. On peut le distinguer de l'acide tartrique, en ce qu'il ne précipite pas la potasse et qu'il ne forme un précipité avec l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur. L'acide citrique est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther.

Une dissolution d'acide citrique abandonnée pendant un certain temps à l'air se couvre bientôt de moisissures; la dissolution d'acide tartrique s'altère aussi dans les mêmes circonstances.

Lorsqu'on fait cristalliser à 100 degrés une dissolution bouillante d'acide citrique, les cristaux qui se forment ont pour formule $C^{12}H^{20}O^{11},4HO$. Cet hydrate résiste à la température de 100 degrés. Si la dissolution d'acide citrique a été faite à froid et qu'on la laisse évaporer lentement, on obtient un hydrate qui a pour composition $C^{12}H^{20}O^{11},5HO$, et qui, par une dessiccation à 100 degrés, devient $C^{12}H^{20}O^{11},3HO$.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'acide citrique et en dégage de l'oxyde de carbone. Il se forme, en outre, dans cette réaction, un corps résineux soluble dans l'alcool, de l'acétone et un acide double provenant de la combinaison de l'acide citrique avec l'acide sulfurique (Robiquet).

L'acide citrique est décomposé, sous l'influence d'un excès de potasse, en acides acétique et oxalique (Gay-Lussac).

L'acide azotique, chauffé avec de l'acide citrique, le transforme en acide oxalique.

L'acide citrique est employé dans la préparation des limonades. Il peut servir, comme l'acide oxalique, à enlever les taches de rouille. On l'emploie ordinairement pour précipiter la couleur du carthame; les teinturiers s'en servent avec avantage pour certaines opérations de teinture délicates.

Lorsqu'on soumet l'acide citrique à l'action de la chaleur et qu'on arrête l'opération au moment où les corps huileux apparaissent, on obtient un résidu déliquescant, qui a été nommé *acide aconitique* parce qu'on l'a trouvé d'abord dans un végétal, *Vaconitum napellus*. Cet acide a pour formule $C^{22}H^{30}O^9,3HO$. Il est isomérique avec l'acide maléique. L'acide aconitique forme avec la chaux un sel qui est moins soluble à 100 degrés qu'à la température ordinaire, dont la dissolution se trouble par l'ébullition et s'éclaircit par le refroidissement.

L'acide aconitique, chauffé à 200 degrés, dégage de l'acide

carbonique et produit deux nouveaux acides pyrogénés, bibasiques et isomériques entre eux, l'acide *itaconique* et l'acide *citraconique* $C^{10}H^{10}O^6,2HO$.

(*) ACIDE MÉCONIQUE. $C^{11}HO^{11},3HO$.

L'acide méconique est tribasique, c'est-à-dire qu'il prend 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

Séguin avait remarqué que les dissolutions d'opium rougissent en présence des sels de fer au maximum. Sertuerner obtint l'acide méconique en décomposant le méconate de baryte par l'acide sulfurique, et admit que l'acide sublimé était de l'acide méconique pur. Robiquet reprit les expériences de Sertuerner, et reconnut que l'acide méconique se décompose par la distillation.

On prépare l'acide méconique en décomposant par un acide énergique les méconates cristallisés.

On le retire ordinairement d'une solution alcoolique d'opium en employant le chlorure de calcium, qui précipite l'acide méconique à l'état de méconate de chaux. On purifie le méconate, et l'on extrait ensuite l'acide méconique au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide méconique cristallise en paillettes blanches, douces au toucher; sa saveur est acide et astringente; il cristallise avec 9 équivalents d'eau, et il en perd 6 avec facilité. Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante; l'alcool le dissout; il est fortement coloré en rouge par les sels de fer au maximum.

L'acide méconique hydraté, soumis à la distillation, perd 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'acide carbonique, et forme un nouvel acide, l'acide *coménique* $C^{12}H^{20}O^8,2HO$. Chauffé à 266 degrés, l'acide coménique se transforme en partie en un acide isomérique, l'acide *para-coménique*. L'autre portion d'acide se décompose, perd 1 équivalent d'eau et 2 d'acide carbonique, et donne de l'acide *pyroméconique* $C^{10}H^{20}O^5,HO$ qui est monobasique et isomérique avec l'acide pyrommique.

(*) ACIDE QUINIQUE. $C^{28}H^{20}O^{10},2HO$.

Cet acide bibasique, que l'on trouve dans les différentes espèces de quinquinas, paraît y être combiné avec la quinine et la cinchonine.

Pour préparer l'acide quinique, on traite la décoction de

quinquina par la chaux, qui précipite la quinine et la cinchonine. L'acide quinique reste dans la liqueur à l'état de quinate de chaux, que l'on peut faire cristalliser en concentrant les eaux-mères provenant de la préparation de la quinine et les abandonnant à elles-mêmes à une basse température.

Le quinate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide quinique se trouve ainsi éliminé; il cristallise, par l'évaporation de la liqueur, en prismes à base rhomboïdale.

En distillant 1 partie d'acide quinique avec 4 parties de peroxyde de manganèse et 1 partie d'acide sulfurique, on obtient une matière cristalline qui a reçu le nom de *quinone* $C^{12}H^{10}O^2$ et qui diffère de l'acide quinique par de l'eau et de l'acide carbonique.

PRINCIPES ASTRINGENTS DES VÉGÉTAUX. — TANNINS.

Plusieurs substances végétales, et principalement la noix de galle, l'écorce de chêne, de marronnier d'Inde, d'orme, de saule, les feuilles des arbres, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, les pepins de raisin, le sumac, le cachou, certaines séves, etc., contiennent des matières astringentes particulières qui paraissent différer entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Ces matières sont considérées comme des acides faibles, et on leur a donné le nom générique de *tannins*.

Nous ne décrivons ici que le tannin qui existe dans la noix de galle et dans l'écorce de chêne : c'est le plus important par ses applications; les autres principes astringents présentent du reste une grande analogie avec le tannin de la noix de galle.

ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN. $C^{54}H^{32}O^{34}$.

Il serait difficile d'obtenir le tannin pur en le précipitant d'une décoction aqueuse de noix de galle ou d'écorce de chêne, au moyen des réactifs : le tannin retiendrait toujours des matières colorantes et éprouverait, en outre, pendant la précipitation, une altération plus ou moins grande. Pour préparer le tannin pur, on suit aujourd'hui un procédé très-simple (Pelouze).

On introduit de la noix de galle en poudre dans un appareil à déplacement, qui a été employé pour la première fois par Robiquet, et qui se compose d'une allonge de verre placée sur une carafe (fig. 155). Afin de retenir la noix de galle dans l'allonge, on ferme la partie inférieure de celle-ci par un bouchon que l'on recouvre de coton et qui porte des rainures qui per-

mettent au liquide de s'écouler lentement. On verse sur la noix de galle de l'éther du commerce qui contient toujours 10 pour 100 d'eau. Le tannin entre d'abord en dissolution dans l'éther et se trouve ensuite précipité, sous la forme d'un sirop épais, par l'eau que l'éther contient. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin se rendent dans le flacon; la couche sirupeuse, après avoir été lavée plusieurs fois avec de l'éther pur, est évaporée dans le vide ou à une température qui ne doit pas dépasser 400 degrés. Elle laisse du tannin pur ou ne retenant que des traces de substances étrangères.

L'éther peut contracter une combinaison avec le tannin; le meilleur dissolvant pour enlever complètement le tannin à la noix de galle serait un mélange de 20 parties d'éther anhydre et 1 partie d'esprit de vin contenant $\frac{2}{3}$ d'alcool absolu (M. Guibourt).

Lorsqu'on veut préparer le tannin en grand avec économie, on fait macérer la noix de galle pendant 24 heures dans l'éther aqueux; on filtre pour séparer l'éther; la dissolution éthérée est évaporée et laisse une quantité considérable de tannin : on a pu retirer ainsi de la noix de galle 66 pour 100 de tannin.

La méthode d'expression ne donne pas du tannin aussi pur que le procédé de déplacement.

L'acide tannique est solide, incolore, sans odeur; sa saveur est fortement astringente; il est soluble dans l'eau et incristallisable; il se dissout dans l'alcool et l'éther, mais l'éther le dissout moins facilement que l'alcool. Sa dissolution aqueuse rougit faiblement la teinture de tournesol; elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence. Le tannin en dissolution dans l'eau absorbe facilement l'oxygène de l'air, et se transforme en acide gallique en dégageant de l'acide carbonique. Cette transformation est favorisée par la présence d'une matière animale, et constitue la *fermentation tannique*.

Le tannin pur et sec est inaltérable à l'air; aussi le conserve-t-on toujours en poudre. On ne le fait dissoudre qu'au moment où l'on doit l'employer. Le tannin agit tantôt comme un acide,



Fig. 155.

tantôt comme une base : il se combine avec des acides minéraux, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique, borique, et produit des composés blancs et insolubles. Il ne précipite pas les acides organiques.

Le tannin forme avec les bases des composés peu solubles : ainsi les dissolutions de potasse, de chaux, de baryte, sont précipitées par le tannin ; le tannin précipite également presque tous les sels qui contiennent des alcalis organiques. Cette propriété est mise à profit pour arrêter, dans quelques cas d'empoisonnement, l'action des alcalis organiques ; elle peut aussi servir à isoler certaines bases végétales. Lorsque, en effet, on se propose d'isoler une base organique, on traite sa dissolution par du tannin qui forme avec la base un tannate insoluble ; on traite ensuite ce sel par de la chaux ; il se forme du tannate de chaux insoluble et la base se trouve à l'état de liberté ; on peut alors la dissoudre dans l'alcool ou l'éther (M. Henry).

Le tannin est rapidement décomposé, lorsqu'on le met en présence d'un excès d'alcali ; l'oxygène est absorbé et le tannin se transforme en une matière colorante rouge. Le chlore humide agit sur le tannin et le décompose complètement (M. Chevreul).

Le tannin en dissolution dans l'eau est entièrement absorbé par une peau animale. Il se forme une combinaison insoluble de tannin et de substance animale : l'eau ne retient plus de matière astringente, et l'on peut faire ainsi l'analyse d'une dissolution de tannin en pesant la peau avant et après l'absorption.

La peau qui s'est combinée avec le tannin porte le nom de *cuir* ; elle est devenue presque imputrescible et imperméable.

Les dissolutions de gélatine sont entièrement précipitées par le tannin et forment un précipité blanc et insoluble.

Le tannin précipite presque toutes les matières animales ; il est employé, dans la fabrication des vins blancs, pour coaguler une matière qui a reçu le nom de *glaiadine* : cette substance peut exciter dans les vins blancs la fermentation visqueuse et les faire *tourner au gras*.

Le tannin sert quelquefois en médecine pour arrêter les hémorrhagies.

Tannates de fer. — Encre.

On prépare l'encre en faisant réagir du tannin ou de la noix de galle sur un sel de fer au maximum : on fait bouillir 1 kilogramme de noix de galle dans 15 litres d'eau ; on filtre la liqueur et on la mélange avec 500 grammes de sulfate de fer et 500

grammes de gomme ; on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. La liqueur est abandonnée à l'air jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte noire foncée.

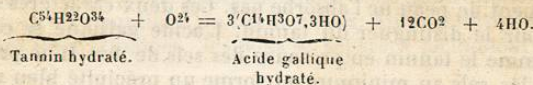
La gomme que l'on ajoute à l'encre est destinée à empêcher que le tannate de peroxyde de fer ne se sépare du liquide sous la forme d'un précipité noir.

L'encre n'est pas inaltérable ; le chlore et l'acide oxalique la décolorent facilement ; elle s'altère même spontanément à l'air.

L'instabilité de l'encre a fait chercher depuis longtemps une composition moins altérable que l'encre ordinaire et pouvant servir d'encre de sûreté. On a résolu jusqu'à un certain point ce problème en composant une encre formée de noir de fumée tenu en suspension dans une eau gommeuse à laquelle on a ajouté de faibles quantités d'acide chlorhydrique ou de soude.

(*) ACIDE GALLIQUE. $C^{14}H^{10}O^7, 3HO$.

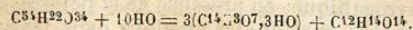
Une dissolution de tannin, exposée à l'air, se décompose et se transforme en un nouvel acide, qui a été nommé *acide gallique*, comme l'indique la formule suivante :



L'oxydation du tannin pur, au contact de l'air, est toujours assez lente ; elle se détermine, au contraire, rapidement lorsque le tannin est mélangé à une matière azotée en décomposition qui agit comme un véritable ferment : cette décomposition prend alors le nom de *fermentation gallique*.

L'acide gallique peut être préparé par plusieurs procédés. On peut précipiter à froid par l'acide sulfurique une dissolution de tannin ; on lave le précipité avec de l'acide sulfurique étendu, et on le fait bouillir pendant quelques minutes avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et 2 parties d'eau ; la liqueur abandonnée par refroidissement des cristaux d'acide gallique que l'on purifie par une nouvelle cristallisation (M. Liebig).

Le tannin se dédouble ainsi en acide gallique et en glucose :



L'action de l'air sur le tannin permet d'expliquer la méthode que Scheele a fait connaître pour préparer l'acide gallique. Dans

ce procédé, on pulvérise la noix de galle, on l'humecte et on l'expose à l'air pendant quelques mois à une température de 25 à 30 degrés; la matière animale que contient la noix de galle se décompose bientôt et se transforme en un ferment qui agit sur le tannin pour le changer en acide gallique. Lorsque la masse a perdu sa saveur astringente, on la traite par l'eau bouillante, qui abandonne des cristaux d'acide gallique, qu'on décolore complètement au moyen du charbon animal.

On a cru pendant longtemps que l'acide gallique préexistait dans la noix de galle, et que l'exposition des noix de galle à l'air avait pour but de détruire une matière azotée qui s'opposait à la séparation de l'acide gallique. Mais il est bien démontré aujourd'hui que l'acide gallique que l'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas et résulte de l'altération du tannin (Pelouze). La méthode de Scheele donne 8 pour 100 d'acide gallique (M. Buchner).

L'acide gallique est blanc; il cristallise en prismes confus qui sont solubles dans 100 parties d'eau froide et 3 parties seulement d'eau bouillante.

Cet acide est très-soluble dans l'alcool; l'éther le dissout assez difficilement. Sa dissolution ne précipite pas la gélatine; un fragment de peau ne l'absorbe pas. Ces deux caractères suffisent pour le distinguer du tannin. L'acide gallique se comporte comme le tannin en présence des sels de fer. Il ne précipite pas les sels au minimum et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum (gallate ferroso-ferrique, suivant M. Barreswil). Dans la préparation de l'encre et dans les teintures en noir, l'acide gallique est aussi utile que le tannin.

L'acide gallique cristallisé a pour composition $C^4H^3O^7, 3HO$. Il perd 1 équivalent d'eau lorsqu'on le dessèche à 100 degrés, et 2 équivalents lorsqu'on le fait cristalliser dans de l'acide sulfurique concentré (M. Robiquet).

L'acide gallique, maintenu en fusion au-dessus de 200 degrés, se modifie et acquiert la propriété de précipiter la gélatine.

Une dissolution d'acide gallique réduit certains sels métalliques, tels que le perchlorure d'or et l'azotate d'argent.

L'acide gallique, chauffé à 180 degrés, dégage de l'acide carbonique et donne naissance à un acide pyrogéné, l'acide pyrogallique qui a pour formule $C^3H^3O^6$.

Cet acide pyrogallique, en présence de la potasse, absorbe rapidement l'oxygène et peut être employé dans les analyses eudiométriques (Liebig). On en fait également usage en photographie.

Pour préparer l'acide pyrogallique avec économie, on chauffe

lentement de l'extrait de noix de galle dans une capsule recouverte d'un cône de carton: on obtient ainsi immédiatement de beaux cristaux d'acide pyrogallique.

Si l'acide gallique est chauffé brusquement à 240 degrés, il dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et produit un acide noir qui a été nommé *métagallique*, et qui a pour formule $C^2H^4O^2$ (Pelouze).

(*) TANNAGE.

Les substances astringentes des végétaux sont employées dans les arts pour rendre les peaux imputrescibles.

Le tannage est un art qui a pour but de combiner le tannin avec la matière animale constituant la peau pour la rendre imperméable, élastique et imputrescible. Le tannin, employé d'ordinaire pour le tannage, est fourni par l'écorce de chêne moulu, qui porte le nom de *tan*. La peau tannée prend le nom de *cuir*. On augmente encore la souplesse et l'imperméabilité du cuir par un battage ou cylindrage que l'on appelle *corroyage*.

Les peaux sont d'abord soumises à l'opération du *pelanage*, qui consiste à les passer successivement dans quatre ou cinq *pelains* ou cuves remplies d'un lait de chaux. Après cette opération, qui dure trois semaines, les poils se séparent facilement de la peau.

Le pelanage étant terminé, on procède au *débourrage* ou *épilage*. Cette opération consiste à racler les peaux pour enlever les poils.

À l'épilage succède le *gonflement*, qui a pour but de disposer les peaux, par l'écartement de leurs pores, à absorber plus facilement la matière tannante, le tannin. Ce résultat est obtenu, pour les peaux molles, au moyen d'une liqueur acide.

Les peaux molles, gonflées, sont portées ensuite dans des cuves de maçonnerie; on les stratifie avec du tan réduit en poudre; lorsque la cuve est remplie, on fait arriver une eau de tan en quantité suffisante pour humecter les peaux et le tan, et faciliter la combinaison de la matière animale avec le tannin. Ce contact dure quatre, six ou huit mois, suivant l'épaisseur des peaux.

Les peaux sont alors transformées en cuirs.

Le tannage des cuirs forts ne diffère du précédent que par le temps de leur séjour dans les fosses, qui est de dix-huit mois à deux ans.

(*) MATIÈRES GÉLATINEUSES DES VÉGÉTAUX.

PECTOSE.

On trouve dans l'organisation végétale un certain nombre de corps jouissant de la propriété de produire des gelées : l'étude de ces substances, qui a été faite d'une manière assez complète, présente un grand intérêt au point de vue de la chimie appliquée à l'étude de l'organisation végétale (Fremy).

On a désigné sous le nom de *pectose* une substance insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui accompagne presque constamment la cellulose dans le tissu des végétaux.

La pectose existe principalement dans les pulpes des fruits verts et de certaines racines, telles que les carottes, les navets; elle se trouve également dans le bois.

Cette substance étant entièrement insoluble dans l'eau et altérable par un grand nombre de réactifs, n'a pu être séparée de la cellulose. Elle présente la propriété caractéristique de se transformer, sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, en un corps soluble dans l'eau, qui est la *pectine*. L'acide acétique est peut-être le seul acide énergique qui n'exerce pas d'action sensible sur la pectose.

L'existence de la pectose peut expliquer quelques propriétés qui appartiennent à la pulpe des fruits ou des racines : c'est la pectose qui, en se combinant avec la chaux contenue à l'état de sel dans certaines eaux, durcit les racines pendant leur cuisson : c'est elle encore qui donne aux fruits verts leur dureté, et qui se change en pectine pendant la cuisson ou la maturation des fruits.

La pectose ne peut être confondue avec la substance qui constitue les cellules végétales : il suffit d'une ébullition de quelques secondes en présence d'un acide pour changer en pectine toute la pectose contenue dans les pulpes de racines ou de fruits, tandis que la cellulose, comme l'avait parfaitement établi M. Payen, ne donne pas de traces de pectine par l'action des acides. On ne peut donc pas supposer, comme on l'avait avancé, qu'une cellule végétale est formée par une substance solide qui se trouve à différents états d'agrégation, et que la partie externe, ayant la même composition que la partie interne, peut, à la longue, se transformer en pectine sous l'influence des acides.



La pectine, dont on doit la découverte à Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de

maturation avancée. Elle prend naissance quand les fruits sont soumis à l'influence de la chaleur : sa formation est due alors à l'action des acides citrique et malique, qui, en réagissant sur la pectose, la transforment en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte et d'en extraire le jus : le liquide que l'on retire ne contient pas de traces de pectine; mais si on le fait bouillir pendant quelques instants avec les pulpes du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître, et donner à la liqueur une viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

La pectine peut encore se former par l'ébullition des pulpes de carottes ou de navets avec une liqueur faiblement acidulée.

Pour préparer la pectine pure, on doit avoir recours au procédé suivant :

Au lieu de produire artificiellement la pectine par l'action d'un acide sur la pectose, on la retire de fruits mûrs; sa purification est alors plus facile. On exprime à froid les pulpes de poires très-mûres, on filtre ce jus, on précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique; la matière albumineuse est également précipitée par une dissolution concentrée de tannin. La liqueur est traitée par l'alcool; la pectine se précipite en longs filaments gélatineux : elle est lavée à l'alcool, dissoute à froid dans l'eau, et précipitée de nouveau par l'alcool. Cette opération est répétée trois ou quatre fois, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus dans la liqueur la présence du sucre ou des acides organiques.

La pectine est blanche, soluble dans l'eau, incristallisable, précipitable en gelée par l'alcool lorsque sa dissolution est étendue, et en longs filaments quand la liqueur est concentrée; elle est neutre aux réactifs colorés. Si elle est pure, elle ne doit pas être précipitée par l'acétate neutre de plomb; elle ne présente ce caractère que lorsqu'elle a été obtenue à froid : ordinairement elle est mélangée à une certaine quantité de *parapectine*, et précipite alors l'acétate de plomb neutre. Le sous-acétate de plomb forme, dans sa dissolution, un précipité abondant; elle n'exerce aucune action rotatoire sur la lumière polarisée.

Les alcalis ou les bases alcalines terreuses la transforment instantanément en pectates : ces sels, traités par les acides, donnent de l'acide pectique insoluble.

La pectine peut, sous l'influence d'un ferment particulier qui a été nommé *pectase*, se changer en un acide gélatineux, l'acide *pectosique*. Les acides la transforment en acide *métapectique*.

Fermentation pectique. — *Pectase*. Avant de poursuivre

l'examen des corps gélatineux, il est utile de parler ici d'une modification qu'éprouvent ces corps lorsqu'on les soumet à l'influence d'un ferment particulier : cette modification a été désignée sous le nom de *fermentation pectique*.

On sait que le même fruit contient ordinairement le principe immédiat et le ferment qui peut déterminer les modifications de ce principe immédiat. C'est ainsi que, dans le raisin, le ferment se trouve à côté du sucre ; dans les amandes amères, la synaptase accompagne l'amygdaline ; dans l'orge germée, la diastase est voisine de l'amidon.

On a trouvé, dans tous les tissus qui contiennent la pectose, un corps exerçant une action toute spéciale sur la pectine, et comparable en tous points à la diastase, à la synaptase, etc. ; on lui a donné le nom de *pectase*.

La pectase est le ferment des substances gélatineuses ; on peut l'obtenir en précipitant par l'alcool du jus de carottes nouvelles. Après cette précipitation, la pectase, qui d'abord était soluble, devient insoluble dans l'eau, sans perdre cependant son action sur les substances gélatineuses.

La pectase, introduite dans une dissolution de pectine, jouit de la propriété remarquable de transformer en peu de temps la pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. C'est cette réaction qui constitue la fermentation pectique ; elle n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz et peut s'opérer à l'abri de l'air ; on s'est assuré qu'une dissolution de pectine mélangée à de la pectase devient promptement gélatineuse quand on l'introduit à la partie supérieure d'une éprouvette remplie de mercure. La fermentation pectique se détermine principalement, comme toutes les fermentations, à la température de 30 degrés.

La pectase est incristallisable ; abandonnée dans l'eau pendant deux ou trois jours, elle se décompose rapidement, se couvre de moisissures, et n'agit plus alors comme ferment pectique. Une ébullition prolongée paralyse aussi son action sur la pectine.

La pectase existe dans l'organisation végétale sous deux états différents : elle peut être soluble ou insoluble.

Les racines, telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble ; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que les sucs de pommes ou d'autres fruits acides n'agissent pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes ; en mettant des pulpes de pommes vertes dans une dissolution de pectine, on voit cette dissolution devenir en peu de temps gélatineuse : il s'est formé alors deux acides gélatineux insolu-

bles dans l'eau froide, qui sont les acides pectosique et peclique.

On transforme la pectase soluble en pectase insoluble, par une coagulation au moyen de l'alcool : c'est ce que démontre l'expérience suivante. On précipite par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase ont été constatées par une expérience préalable ; le précipité est repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration : la liqueur filtrée n'exerce aucune action sur la pectine, tandis que le précipité produit, au bout de quelque temps, la fermentation pectique.

Si l'on considère les différents phénomènes qui accompagnent la fermentation pectique, on reconnaît que cette fermentation présente la plus grande analogie avec la *fermentation lactique*. En effet, la fermentation pectique se produit, comme la fermentation lactique, à l'abri de l'air, sans dégagement de gaz ; les substances qu'elle forme sont acides et ne diffèrent du corps qui a été soumis à l'influence du ferment que par une certaine quantité d'eau et par leur capacité de saturation.

ACIDE PECTOSIQUE. $C^{32}H^{21}O^{29}, 2HO$.

Cet acide s'obtient en introduisant de la pectase dans une dissolution de pectine : c'est lui qui prend naissance en premier lieu, et qui rend l'eau gélatineuse.

L'acide pectosique se forme encore par l'action des dissolutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque, de carbonates alcalins, sur la pectine ; il se produit, dans ce cas, des pectosates qui donnent de l'acide pectosique quand on les traite par des acides.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide ; il devient complètement insoluble en présence des acides : il se dissout dans l'eau bouillante ; cette dissolution se prend en gelée par le refroidissement.

L'acide pectosique se transforme rapidement en acide peclique par l'action de l'eau bouillante, de la pectase ou des alcalis employés en excès.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables, et ont pour formule générale $C^{32}H^{21}O^{29}, 2MO$.

ACIDE PECTIQUE. $C^{32}H^{20}O^{28}, 2HO$.

L'insolubilité de l'acide peclique dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile, ont fixé depuis longtemps l'attention des chimistes sur ce corps singulier ; l'acide peclique a été pen-

dant longtemps le seul terme connu de la série des corps gélatineux.

L'acide pectique a été découvert par Braconnot. Il prend naissance dans l'action de la pectase sur la pectine. Si l'on abandonne, en effet, pendant quelque temps, à la température de 30 degrés, une dissolution de pectine tenant en suspension de la pectase, la pectine se transforme d'abord en acide pectosique, puis en acide pectique. Les dissolutions étendues de potasse, de soude et de carbonates alcalins, les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, changent presque instantanément la pectine en pectates. On retire l'acide pectique de ses différents sels en soumettant les pectates à l'action des acides.

On prépare généralement l'acide pectique en faisant bouillir des pulpes de racines avec des dissolutions étendues de carbonates alcalins ; dans ce cas, c'est la pectose contenue à l'état insoluble dans les pulpes qui se transforme en pectates sous l'influence des carbonates alcalins. Le pectate alcalin reste en dissolution dans l'eau ; on le précipite par du chlorure de calcium ; il se forme du pectate de chaux, qui est lavé à grande eau ; ce sel est ensuite traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout la chaux et laisse l'acide pectique qui doit être lavé à l'eau distillée.

L'acide pectique est insoluble dans l'eau froide et à peine soluble dans l'eau bouillante ; mais si l'on fait bouillir pendant un certain temps de l'eau qui tient en suspension de l'acide pectique, en ayant soin de la renouveler à mesure qu'elle s'évapore, l'acide pectique disparaît complètement et se transforme en un nouvel acide soluble dans l'eau et déliquescent, l'*acide parapectique*, $C^{24}H^{15}O^{21}, 2HO$.

L'acide azotique attaque l'acide pectique et le transforme en acide oxalique et en acide mucique (Braconnot). Les alcalis en excès décomposent rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très-soluble, qui est l'acide *métapectique*, $C^8H^8O^7, 2HO$.

Cette action des alcalis sur l'acide pectique explique les difficultés que présente la préparation de cet acide. Il arrive souvent qu'après avoir fait bouillir des pulpes de carottes avec du carbonate de soude, on obtient une liqueur qui ne contient pas de traces d'acide pectique ; c'est que, dans ce cas, on a employé un trop grand excès de carbonate alcalin qui a transformé l'acide pectique en acide métapectique soluble dans l'eau. Cette modification de l'acide pectique est toujours annoncée par une coloration brune que prend la liqueur.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200 degrés la pectine ou l'un de ses dérivés, tels que l'acide pectique ou les

acides parapectique et métapectique, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et il se produit un acide pyrogéné noir, qui a été nommé *acide pyropectique* et a pour formule $C^{14}H^6O^9$.

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables ; ils jouissent de la propriété de faire prendre l'eau en gelée. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés d'une manière générale par la formule $C^{22}H^6O^{28}, 2MO$.

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre dans un grand nombre de sels alcalins et forme de véritables sels doubles. Leur réaction est toujours très-sensiblement acide ; ils peuvent se dissoudre dans l'eau bouillante, et former, par le refroidissement, une gelée consistante.

Action de la chaleur sur les fruits. — Production des gelées végétales. — Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les expose à l'action de la chaleur.

La pectine, qui se trouve en abondance dans le suc d'un fruit cuit, résulte de l'action des acides du fruit sur la pectose contenue dans les cellules. Pour s'en assurer, il suffit d'enlever, par des lavages, le suc acide d'un fruit encore vert, et de le remplacer par de l'eau pure : on peut alors faire bouillir, pendant plusieurs heures, l'eau qui tient en suspension les pulpes du fruit sans produire de traces de pectine ; tandis que la pectine se forme aussitôt quand on ajoute dans la liqueur une petite quantité d'un acide soluble.

Tout le monde sait que le suc de certains fruits cuits, abandonné à lui-même, se prend, au bout de quelque temps, en une gelée incolore.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement la production des gelées végétales. Elles sont dues en général :

1° A la transformation de la pectine en acide pectique par l'action de la pectase ;

2° A la formation de l'acide pectosique par l'action moins prolongée de la pectase sur la pectine ;

3° A la dissolution de l'acide pectique dans les sels organiques contenus dans les fruits.

Il arrive souvent qu'un suc de groseille se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange avec du suc de framboise : cette production instantanée de gelée est facile à comprendre. En effet, le suc de framboise contient une quantité considérable de pectase ; ce ferment réagit sur la pectine qui se trouve dans le suc de groseille, et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est