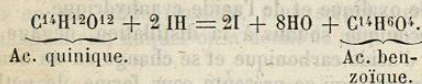


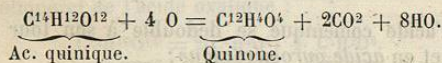
plan de polarisation de la lumière. C'est un acide monobasique.

Lorsqu'on chauffe l'acide quinique entre 200 et 250°, il perd de l'eau, mais si on élève davantage la température, il se décompose en donnant à la distillation de l'acide benzoïque, de l'aldéhyde salicylique, du phénol, de la benzine, de l'hydroquinone, etc.

Si l'on enferme dans des tubes scellés, de l'acide quinique avec une solution d'acide iodhydrique et qu'on les soumette à une température de 120° pendant quelques heures, on obtiendra de l'acide benzoïque :



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



La quinone cristallise en belles paillettes jaune d'or, fusibles à 100°; elle possède une odeur irritante, qui rappelle celle de l'iode. Le chlore donne avec elle un produit de substitution $C^{12}HCl^3O^4$; sous l'influence d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, elle se transforme en quinone perchlorée ou *chloranile*, $C^{12}Cl^4O^4$. Sous l'action des agents réducteurs, par exemple, de l'acide sulfureux, la quinone se change d'abord en une substance verte cristalline, puis en hydroquinone.

Principes astringents des végétaux. — Tannins.

On désigne sous le nom de *tannins* ou d'*acides tanniques* des composés très-répandus dans les végétaux, jouant le rôle d'acides faibles et présentant les deux caractères communs de précipiter les solutions de gélatine et des principales substances albuminoïdes et d'autre part de produire une coloration noirâtre avec les sels de sesquioxyde de fer.

Ces composés se rencontrent en assez grande quantité dans les écorces du chêne, du marronnier d'Inde, de l'orme, du saule, dans les feuilles des arbres, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, les pepins de raisin, le sumac, le cachou, certaines sèves, etc., mais surtout dans la noix de galle, excroissance du *quercus infectoria*, développée sous l'influence de la piqûre d'un insecte, le *cynips gallæ tinctoriæ*.

Les tannins extraits de ces différents produits paraissent différer entre eux par leur composition et leurs propriétés. Nous décrirons seulement le tannin qui existe dans la noix de galle et dans l'écorce de chêne, et que l'on désigne quelquefois sous le nom d'*acide gallotannique* : 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.

Tannin ou Acide tannique, $C^{54}H^{22}O^{34}$.

Pour préparer le tannin à l'état de pureté, on emploie la noix de galle, qui en contient la moitié de son poids environ, et l'on suit un procédé très-simple indiqué par Pelouze.

On concasse la noix de galle et on l'introduit dans un appareil à déplacement (fig. 20), qui se compose d'une allonge de verre placée sur une carafe. Afin de retenir la noix de galle dans l'allonge, on ferme la partie inférieure de celle-ci par un bouchon F que l'on recouvre de coton ou d'amiante et qui porte des rainures permettant à un liquide de s'écouler lentement. On verse sur la noix de galle, qui ne doit occuper que la moitié de la capacité de l'allonge, de l'éther du commerce, qui contient toujours un peu d'alcool et d'eau; on bouche l'appareil et on l'abandonne à lui-même. Le lendemain on trouve dans la carafe deux couches : la couche inférieure, colorée en brun, est une solution aqueuse très-concentrée de tannin; la couche supérieure, moins colorée, est formée par l'éther privé d'eau, et ne contient presque pas de tannin. On sépare la couche inférieure à l'aide d'un entonnoir à robinet, on la lave avec de l'éther, puis on l'évapore rapidement dans le vide ou à une température inférieure à 100°.

L'acide tannique est une substance jaunâtre, amorphe, légère et boursoufflée. Il est inodore; sa saveur est très-astringente; il est très-

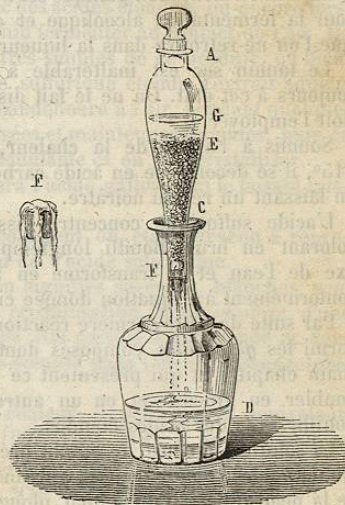
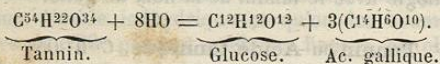


Fig. 20.

soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther anhydre. Le tannin en solution aqueuse s'altère rapidement au contact de l'air. Le liquide se colore et se couvre de moisissures; en même temps il y a absorption de l'oxygène de l'air et dégagement d'acide carbonique. Le tannin, dans ces conditions, paraît se dédoubler en glucose et *acide gallique*.



Cette fermentation particulière, à laquelle on a donné le nom de *fermentation gallique*, serait due, d'après M. Van Tieghem, au développement du *penicillium glaucum* ou de l'*aspergillus niger*. Quand la fermentation gallique est terminée, le glucose subit à son tour la fermentation alcoolique et disparaît également; de sorte que l'on ne retrouve dans la liqueur que de l'acide gallique.

Le tannin sec est inaltérable à l'air; aussi le conserve-t-on toujours à cet état. On ne le fait dissoudre qu'au moment où l'on doit l'employer.

Soumis à l'action de la chaleur, le tannin fond vers 210°; à 215°, il se décompose en acide carbonique et acide pyrogallique, en laissant un résidu noirâtre.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le tannin en se colorant en brun. Bouilli longtemps avec les acides étendus, il fixe de l'eau et se transforme en acide gallique et en glucose, conformément à l'équation donnée ci-dessus.

Par suite de cette dernière réaction, le tannin pourrait être rangé parmi les *glucosides*, composés dont nous parlerons dans un prochain chapitre et qui présentent ce caractère commun de se dédoubler en glucose et en un autre produit, lorsqu'on les fait bouillir avec des acides étendus.

La solution aqueuse de tannin précipite la plupart des matières albuminoïdes, notamment la gélatine et l'albumine. Un morceau de la peau fraîche d'un animal, plongé dans cette solution, absorbe rapidement tout le tannin qu'elle renferme, en formant un composé imputrescible. C'est sur ce principe que repose le *tannage des peaux*.

Le tannin rougit faiblement la teinture de tournesol et décompose les carbonates avec effervescence. Il forme avec la plupart des bases des sels incristallisables et peu stables. Avec les sels de sesquioxyde de fer, il donne un précipité noir bleuâtre qui est la base de l'encre ordinaire. Avec les sels de protoxyde de fer, il ne donne pas de précipité; mais si on laisse le liquide au contact de l'air, il se colore peu à peu, car le protoxyde de fer, en absorbant de l'oxygène, passe à l'état de peroxyde.

Pour préparer l'encre ordinaire, on fait bouillir 1 kilogramme de noix de galle dans 15 litres d'eau; on filtre la solution et on la mélange avec 500 grammes de sulfate de protoxyde 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.

Acide gallique, C¹⁴H⁶O¹⁰.

L'acide gallique a été découvert par Scheele en 1786.

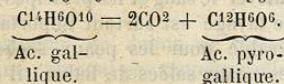
Nous venons de voir que l'acide gallique prend naissance lorsqu'on fait bouillir le tannin avec des acides étendus, ou encore lorsqu'on laisse une solution de tannin fermenter au contact de l'air. De là deux modes de préparation très-simples de ce produit: ou bien, on fera bouillir avec de l'acide sulfurique étendu l'extrait aqueux de noix de galle; ou bien on abandonnera à l'air, pendant quelques mois, des noix de galle concassées et maintenues humides, puis on épuisera le produit par l'eau bouillante et on fera cristalliser.

Dans les deux cas, on purifiera l'acide gallique en le faisant cristalliser dans l'alcool.

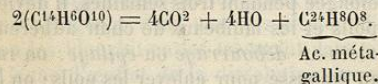
Nous avons vu (page 242) comment on était parvenu à reproduire l'acide gallique au moyen de l'acide salicylique.

L'acide gallique cristallise en aiguilles soyeuses, blanches, renfermant 2 équivalents d'eau de cristallisation. Il est inodore, d'une saveur astringente, soluble dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther.

Soumis à l'influence de la chaleur, il perd ses 2 équivalents d'eau de cristallisation vers 100°. Vers 210°, il se dédouble en acide carbonique et en *pyrogallol* ou *acide pyrogallique*:



Si on chauffe brusquement l'acide gallique vers 250°, il dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforme en une substance noirâtre, qui semble se rapprocher des acides ulmiques et à laquelle on a donné le nom d'*acide métagallique*;



L'acide sulfurique concentré transforme l'acide gallique sous l'in-

fluence de la chaleur en *acide rufingallique*, $C^{14}H^{10}O^8$, en lui enlevant 2 équivalents d'eau. Si on trempe une étoffe préalablement imprégnée d'alun ou d'un sel de fer dans une solution bouillante d'acide rufingallique, elle prend une coloration analogue à celle que lui communiquerait la garance.

L'acide gallique ne précipite pas la gélatine, ni les alcaloïdes, ce qui le distingue de l'acide tannique; mais il donne un précipité bleu dans les sels de sesquioxyde de fer. Mélangé à une solution de gomme, l'acide gallique précipite la gélatine.

L'acide gallique est très-oxydable : sa solution aqueuse absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, prend une coloration brune et dégage de l'acide carbonique. En présence des alcalis, cette altération est très-rapide.

L'acide gallique réduit les sels d'argent sous l'influence de la lumière, ainsi que le chlorure d'or, ce qui explique son emploi dans la préparation des papiers photographiques.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une solution de tannin, en même temps que l'acide gallique, il se forme un autre acide jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, appelé *acide ellagique*, $C^{28}H^{16}O^{16} + 4HO$. Cet acide préexiste dans certains bézoards orientaux.

Tannage des peaux.

La peau des animaux ne peut être conservée à l'air humide sans s'altérer; mais, lorsqu'elle a été imprégnée de tannin, elle devient imputrescible, imperméable et très-résistante. Elle prend alors le nom de *cuir*.

La matière qui fournit le tannin pour cette préparation est l'écorce de chêne pulvérisée, appelée *tan*.

Le tannage des peaux comporte un certain nombre d'opérations. Tout d'abord on fait macérer les peaux dans l'eau pendant quelques jours, afin d'enlever le sang et les principes solubles dont elles sont imprégnées. Ce lavage est surtout important et nécessite un temps plus considérable pour les peaux sèches qui viennent de Buénos-Ayres ou les peaux salées de Bahia; il doit être prolongé jusqu'à ce que ces peaux aient repris toute leur souplesse.

Les peaux sont ensuite 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. Lorsque cette action de la chaux a été prolongée pendant trois semaines, il devient facile d'enlever tous les poils et les lambeaux de chair adhérents aux peaux.

On procède alors au *débourrage* ou *épilage*: on racle les peaux avec un couteau émoussé pour enlever les poils; on les frotte avec un morceau de grès dur pour détruire les aspérités du côté des poils

et on les nettoie des deux côtés au moyen d'un couteau tranchant.

A 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. Ce résultat est obtenu en les plongeant dans des liqueurs acides (*jusée*), qui ne sont autre chose que des infusions de tannin épuisées, dans lesquelles s'est produite une certaine quantité d'acide lactique.

Les peaux gonflées sont soumises alors à l'action du tannin, d'abord dans des cuves contenant une infusion faible de tan où commence le tannage, ensuite dans de grandes fosses en maçonnerie imperméable dont le fond est recouvert de tan. On y dispose les peaux par lits, que l'on sépare par des couches de tan, puis l'on fait arriver dans la cuve ainsi remplie de l'eau déjà chargée de tan de façon à humecter toute la masse; le tannin se dissout peu à peu et se combine avec les peaux. Celles-ci séjournent sept ou huit mois dans ces fosses et ne sont relevées qu'une seule fois pour renouveler le tan.

On traite de cette manière les peaux de vaches, de veaux, de chevaux, qui servent à fabriquer les cuirs mous, c'est-à-dire ceux qui doivent posséder beaucoup de souplesse. Mais, pour les cuirs durs, que l'on prépare avec les peaux de bœufs ou de buffles, on remplace le pelanage par une légère fermentation putride, après laquelle on peut épiler facilement les peaux. On les gonfle ensuite dans la jusée, à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfurique, et enfin on les tanne dans les fosses comme les cuirs mous, seulement l'opération dure de dix-huit mois à deux ans.

Quand les cuirs sont tannés, on les nettoie et on les sèche; puis on les soumet à un martelage ou à un laminage, pour leur donner le degré de consistance convenable. Ils sont ensuite livrés au corroyeur, qui les imprègne de matières grasses ou qui leur fait subir diverses préparations suivant les usages auxquels on les destine.

Le maroquin se fabrique avec des peaux de chèvres ou de moutons que l'on tanne au sumac. Pour le cuir de Russie, on emploie l'écorce de bouleau.

Les peaux de chamois, de daims, de chèvres, qui servent à la fabrication des gants, ne sont pas tannées; elles sont seulement imprégnées d'huile de poisson, puis passées dans une lessive faible de soude qui enlève l'excès du corps gras. Le savon qui se produit dans cette opération et qu'on appelle *dégras*, est employé dans le corroyage pour graisser les cuirs.

On rend encore imputrescibles les peaux de moutons et de chevreaux en les plongeant dans une dissolution d'alun et de sel marin, puis on les blanchit en les trempant dans un bain composé de farine, de jaune d'œuf et de la dissolution des sels précédents.

Principes gélatineux des végétaux.

On rencontre à côté de la cellulose, dans un grand nombre de tissus végétaux, principalement dans la pulpe des fruits verts et dans certaines racines, telles que les carottes, les navets, etc., une substance insoluble dans l'eau et l'alcool, à laquelle M. Fremy a donné le nom de *pectose*. La pectose se distingue de la cellulose par cette propriété caractéristique de se transformer très-facilement sous les influences les plus faibles, par exemple sous l'action des acides très-étendus et de la chaleur, en un produit soluble dans l'eau, la *pectine*. Par suite, la pectose n'a pu être isolée jusqu'ici; les réactifs qu'il eût fallu employer pour la séparer de la cellulose, auraient eu pour effet de transformer cette substance en pectine.

La pectine, $C^{64}H^{48}O^{64}$, dont on doit la découverte à Braconnot, ne se trouve toute formée que dans les fruits qui sont dans un état de maturation avancée, mais on peut toujours lui donner naissance en soumettant ces fruits à l'influence de la chaleur: sa formation est due dans ce cas à l'action des acides citrique, malique, contenus dans le fruit, qui, en réagissant sur la pectose, l'ont transformée en pectine. Pour s'en assurer, il suffit d'exprimer la pulpe d'une pomme verte et d'en extraire le jus; ce liquide ne contient pas traces de pectine; mais, si on le fait bouillir quelques instants avec la pulpe du fruit, on voit bientôt la pectine apparaître et donner à la liqueur la viscosité qui caractérise le jus de presque tous les fruits cuits.

Pour obtenir la pectine à l'état de pureté, on exprime les pulpes de poires très-mures, on filtre ce jus, on précipite la chaux qui s'y trouve au moyen de l'acide oxalique; on se débarrasse également des matières albuminoïdes en ajoutant une solution de tannin. La liqueur est alors traitée par l'alcool, qui précipite la pectine sous forme de longs filaments gélatineux; on la lave avec de l'alcool, puis on la dissout dans l'eau, pour la précipiter de nouveau par l'alcool, et on répète cette opération 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 la dissolution est étendue et en longs filaments quand la liqueur est concentrée; elle est neutre aux réactifs colorés. Elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Elle ne produit aucun trouble dans les solutions d'acétate neutre de plomb, mais elle est précipitée par le sous-acétate de plomb.

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*.

La pectase se rencontre dans presque tous les tissus végétaux qui contiennent de la pectose; 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 composés pectiques.

Introduite dans une dissolution de pectine, elle transforme en peu de temps, surtout si la température ambiante est voisine de 30° , cette pectine en un corps gélatineux et insoluble dans l'eau froide. La présence de l'air n'est nullement nécessaire à la production du phénomène.

L'*acide pectosique*, $C^{32}H^{21}O^{29}, 2HO$, qui prend naissance tout d'abord, ainsi que nous venons de l'indiquer, lorsqu'on fait agir la pectase sur une dissolution de pectine, se forme encore par l'action des solutions étendues et froides de potasse, de soude, d'ammoniaque et 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 un acide.

L'acide pectosique est gélatineux, à peine soluble dans l'eau froide; il se dissout dans l'eau bouillante, mais la solution se prend en gelée par le refroidissement.

Les pectosates sont gélatineux et incristallisables.

Lorsqu'on prolonge sur la pectine l'action de la pectase ou des alcalis, l'acide pectosique se transforme en *acide pectique*.

L'acide pectique, $C^{32}H^{20}O^{28}, 2HO$, a été découvert par Braconnot. Son insolubilité dans l'eau, son aspect gélatineux, sa préparation facile ont fixé depuis longtemps l'attention des chimistes sur ce composé, qui a été pendant longtemps le seul des principes pectiques connu. Nous venons de voir que cet acide résulte de l'action prolongée de la pectase ou des alcalis sur la pectine. On le prépare ordinairement 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 pectate sous l'influence de l'alcali. Le pectate alcalin formé reste en solution dans l'eau; on le précipite par du chlorure de calcium; il se forme du pectate de chaux qui est lavé, puis traité par l'acide chlorhydrique. Cet acide dissout la chaux et laisse l'acide pectique qu'on lave 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 déliquescents, l'*acide parapectique*, $C^2H^{15}O^{21}, 2HO$.

Les alcalis en excès décomposent rapidement l'acide pectique et le changent en un acide très-soluble, qui est l'*acide métapectique*, $C^8H^9O^7, 2HO$.

L'acide azotique attaque l'acide pectique et donne de l'acide oxalique et de l'acide mucique.

Si l'on soumet à l'action d'une température de 200° la pectine ou l'un de ses dérivés, tel que l'acide pectique, il se dégage de l'eau et de l'acide carbonique et il reste un acide pyrogéné noir, nommé *acide pyropectique* et qui a pour formule $C^{14}H^9O^9$.

Les pectates alcalins sont solubles dans l'eau et incristallisables; ils jouissent de la propriété de former une gelée avec l'eau. Les autres pectates sont insolubles. Les pectates neutres sont représentés par la formule $C^{32}H^{20}O^{38}, 2MO$.

L'acide pectique présente la propriété singulière de se dissoudre à chaud dans les solutions d'un grand nombre de sels alcalins et de former, par le refroidissement, une gelée consistante.

Les faits qui précèdent permettent d'expliquer facilement les modifications qu'éprouvent les fruits quand on les soumet à l'action de la chaleur.

Lorsqu'un fruit, tel qu'une poire, une pomme, une prune, est chauffé en présence de l'eau, il éprouve les modifications suivantes: l'acide qu'il contient et qui est ordinairement un mélange d'acide malique et d'acide citrique, réagit d'abord sur la pectose existant dans les cellules, et la transforme en pectine; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité et masque par sa présence l'acidité du fruit. En outre, la pectase, agissant sur la pectine, produit une certaine quantité d'acide pectosique qui se prend en gelée par le refroidissement. Si l'action de la pectase est prolongée, l'acide pectosique peut se changer en acide pectique.

Lorsque le fruit est chauffé rapidement, la pectase se trouve aussitôt coagulée, perd son efficacité et n'agit plus sur la pectine.

Il arrive souvent que du jus de groseilles se prend très-rapidement en gelée quand on le mélange avec du jus de framboises. Cette production instantanée de gelée est facile à comprendre. En effet, le jus de framboises contient une quantité considérable de pectase; cette substance réagit sur la pectine qui se trouve dans le jus de groseilles et la transforme en acide pectosique gélatineux.

Pendant la maturation des fruits, il se produit dans leurs cellules des transformations entièrement semblables à celles que l'on détermine artificiellement en soumettant ces fruits à l'action de la chaleur.

Les fruits verts ne renferment pas de pectine; ils ne contiennent

que de la pectose. A mesure que la maturation s'avance, le fruit perd peu à peu sa dureté; les cellules se distendent, prennent une demi-transparence, et l'on trouve alors, dans le suc du fruit, de la pectine. Quand le fruit est mûr, le suc est devenu gommeux; on y rencontre en abondance de la pectine et la pulpe ne contient plus sensiblement de pectose. Enfin, si l'on examine le suc d'un fruit près de se décomposer, comme celui d'une poire blette, par exemple, on n'y retrouve souvent plus de pectine: cette substance s'est transformée en acide métapectique soluble dans l'eau, qui est saturé par la potasse ou la chaux. (M. Fremy.)