Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale / Par M.E. Chevreul.

Contributors

Chevreul, M. E. 1786-1889.

Publication/Creation

Paris, etc. : F. G. Levrault, 1823.

Persistent URL

https://wellcomecollection.org/works/u93ydsgv

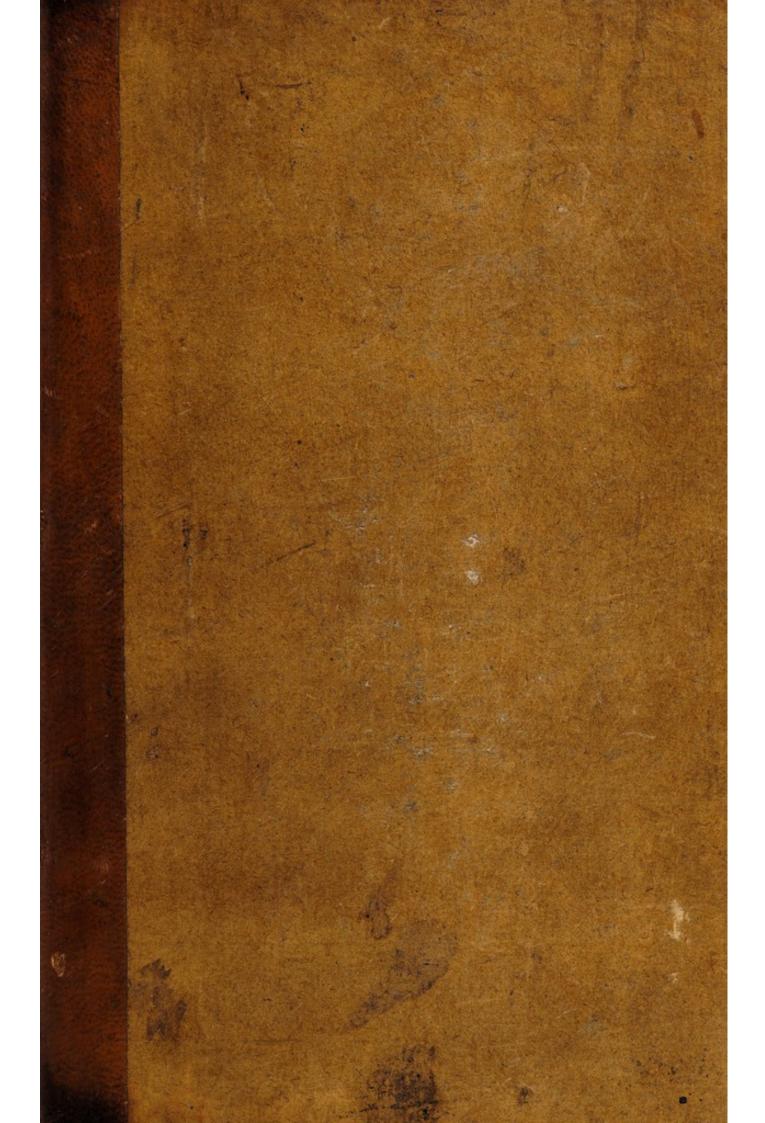
License and attribution

This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

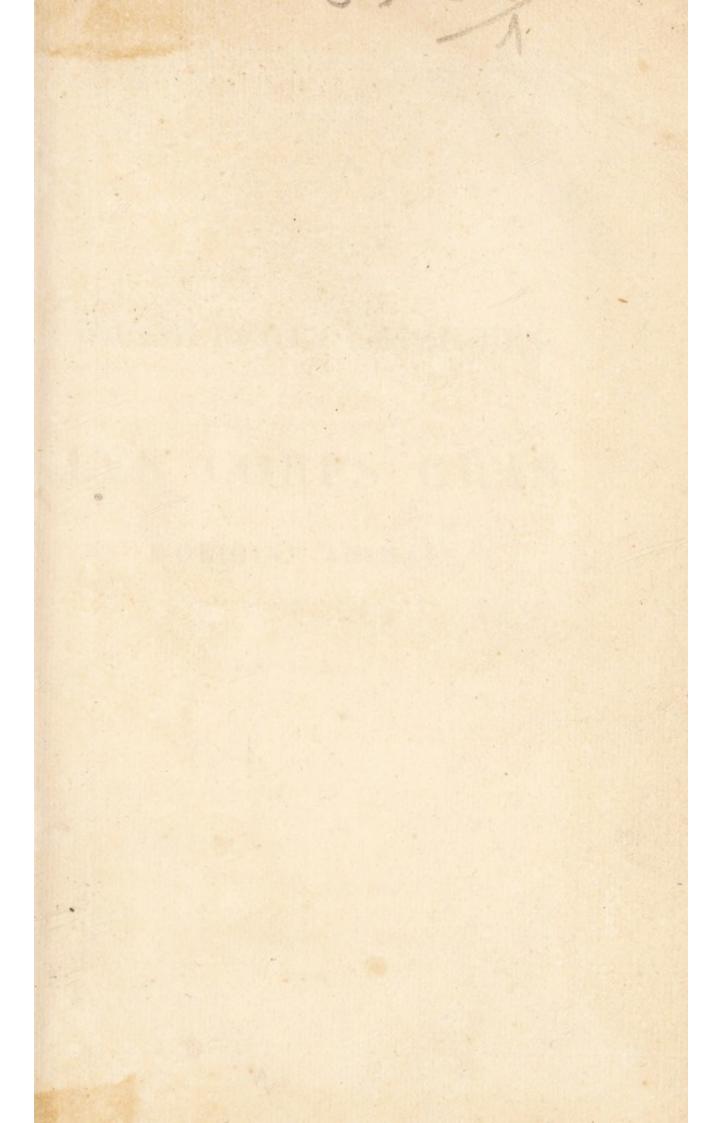
You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection 183 Euston Road London NW1 2BE UK T +44 (0)20 7611 8722 E library@wellcomecollection.org https://wellcomecollection.org









RECHERCHES CHIMIQUES

LES CORPS GRAS

SUR

D'ORIGINE ANIMALE.

DE L'IMPRIMERIE DE CELLOT, rue du Colombier nº 30

RECHERCHES CHIMIQUES

SUR

LES CORPS GRAS

D'ORIGINE ANIMALE,

PAR M. E. CHEVREUL.

On doit tendre avec effort à l'infaillibilité sans y prétendre. MALEBRANCHE.

A PARIS,

CHEZ F. G. LEVRAULT, LIBRAIRE-ÉDITEUR, RUE DE M. LE PRINCE, N° 31; ET A STRASBOURG, RUE DES JUIFS, N° 33.

1823.

305667 AELLOO HISTORICAL MEDICAL (IBRAN

NICOLAS-LOUIS VAUQUELIN,

A

MON MAITRE.

Digitized by the Internet Archive in 2017 with funding from Wellcome Library

https://archive.org/details/b29299949

Lorsqu'on entreprend un travail de chimie susceptible de s'agrandir, la nécessité où l'on se trouve de le commencer presque toujours par un ordre de faits que le hasard présente oblige l'auteur, dans l'exposition qu'il fait successivement de ses recherches, de suivre une route qu'il n'aurait pas choisie, si, maître de l'ensemble de son travail, avant de le donner au public, il l'avait disposé dans l'ordre qu'il aurait jugé le plus convenable : une suite de cette nécessité le force à se répéter soit pour rectifier ce qu'il a dit d'abord, soit pour compléter ses premières observations, soit enfin pour faire sentir toute l'importance que méritent des choses auxquelles il n'avait accordé qu'une légère attention. Ajoutez à cela l'inconvénient des expériences incidentes, nécessaires cependant pour éclaircir les recherches principales ou légitimer des inductions que l'on en tire ; l'inconvénient de désigner par des périphrases des substances qui ne sont point encore assez bien connues pour qu'on puisse leur imposer un nom particulier, et vous sentirez combien la lecture d'un certain nombre de mémoires sur un même sujet sera fatigante pour

Inconvénients d'exposer de nombreuses recherches sur un même sujet dans une suite de mémoires.

la plupart des lecteurs, et combien ils seront disposés à prendre une idée défavorable d'un travail qui sera le fruit de longues observations et de nombreuses expériences.

Il y a des gens qui sont d'une sévérité extrême dans le jugement qu'ils portent sur l'homme qui a soumis un même sujet à des recherches multipliées; ils ne lui passent point les erreurs qu'il a commises, et, loin de lui savoir gré des obstacles qu'il a franchis, des chemins qu'il a frayés, ils accueillent ce qu'il a fait de bien avec indifférence et comme un résultat tout simple du temps qu'il a consacré à son travail : ils réservent leurs éloges pour celui qui présente à leur curiosité, dans un court espace de temps, des travaux divers dans chacun desquels il n'y a qu'un petit nombre de faits intéressants que l'esprit saisit sans peine, parce que, isolés, ils ne font point un système, qui exige toujours quelque étude pour être compris lorsqu'on veut en apprécier la valeur réelle. Les gens dont nous parlons ignorent que la découverte des faits saillants, isolés, est généralement plus facile que celle des faits secondaires qui servent de lien aux premiers; car ceux-ci s'offrant pour ainsi dire d'eux-mêmes, leur découverte est souvent le fruit du hasard. Ce n'est que lorsqu'on veut les unir avec d'autres, distinguer des faits principaux pour y subordonner ceux qui n'en sont que des consé-

II

quences, que les obstacles se multiplient et que le temps s'écoule avec une rapidité effrayante pour l'observateur qui n'aperçoit point encore de terme à ses efforts. Cependant, si cette manière de travailler est pénible, elle a des avantages incontestables et pour l'avancement de la science et pour l'observateur lui-même, à qui elle présente fréquemment l'occasion de contrôler les conséquences qu'il a tirées de ses premières expériences.

On dit que la chimie se compose de faits, mais des faits seuls ne constituent pas cette science; car lorsqu'on donne des définitions générales, lorsqu'on forme des groupes de corps d'après des propriétés analogues et des propriétés différentes, il a fallu nécessairement interpréter des faits déjà observés pour établir les rapports qui les lient. Lorsqu'on définit, il y a donc des rapports établis et on reconnaît des propriétés de différents ordres, quant à l'importance qu'on attribue à chacune d'elles: dès lors il y a plus que des faits, quoique en dernier ressort toute interprétation, toute définition, doivent s'appuyer sur des faits bien observés. Priestley a découvert un grand nombre de corps importants; il a reconnu la plupart de leurs propriétés, et certainement il a fourni à la science plus de faits proprement dits que Lavoisier; cependant, sans que nous ayons l'intention de diminuer en rien la gloire du savant anglais, nous pouvons dire, sans

a.

Avantages des recherches détaillées sur un même sujet pour la science.

crainte d'être démenti, que la postérité a placé Lavoisier au-dessus de lui. Quelle en est la cause, si ce n'est pas la manière dont les faits ont été interprétés? Ce qui est vrai pour les faits qui ont servi de base à la théorie antiphlogistique, doit l'être pour ceux qui restent à découvrir : nous pensons donc qu'au lieu de recueillir sur des sujets très différents des faits qui manquent de corrélation, il est préférable pour les progrès de la science de rassembler le plus possible des faits analogues, de les coordonner ensemble, afin d'en déduire les conséquences générales, qui seules peuvent imprimer à un ensemble de faits le caractère constitutif de la science.

Avantages des recherches détaillées sur un même sujet pour l'observateur. Si on reconnaît la nécessité d'estimer le degré de certitude des résultats qu'on a obtenus, rien n'y est plus propre que la marche que nous avons suivie : en effet veut-on déterminer les rapports chimiques des corps qu'on vient de découvrir, il se présente des difficultés dépendantes du mode suivant lequel la chimie procède dans ses moyens d'observation. Personne n'ignore qu'il n'y a pas de découvertes sans expériences exactes; mais l'art d'exécuter ces expériences, tout mécanique qu'il est, offre des obstacles de plus d'un genre à surmonter. Cependant de l'exactitude des moyens ou des instruments dépend celle des résultats; il est donc indispensable, avant d'employer ces moyens ou

IV

ces instruments, d'en reconnaître le degré de précision, soit qu'on les emprunte à ceux qui nous ont précédés, soit que la nature des travaux auxquels on se livre oblige à en inventer de nouveaux. Or, un travail sur des corps analogues et peu connus conduit nécessairement celui qui l'entreprend à déterminer le degré de précision de ses méthodes d'observer, parce que, d'une part, il trouve dans le grand nombre d'expériences qu'il fait pour connaître ces corps sous un même rapport l'occasion fréquente de vérifier ses premières observations, et qu'il est ainsi conduit ou à prendre en considération telle différence entre des résultats qu'il aurait négligée s'il s'était borné à faire un petit nombre d'expériences, ou à négliger telle différence qui l'avait frappé d'abord, mais qui ne se reproduit pas constamment dans des expériences subséquentes; parce que, d'une autre part, en multipliant les rapports sous lesquels des corps analogues sont susceptibles d'être envisagés, il trouve dans les expériences les plus faciles le moyen de contrôler celles qui présentent plus de difficultés pour être faites exactement.

Lorsque nous avons commencé l'étude des sciences physiques, nous avons été frappé du vague qui régnait alors dans la chimie organique, en même temps que nous avons aperçu l'étendue des applications qu'on peut faire de cette bran-

Nos motifs pour étudier les composés organiques.

V

che de la philosophie naturelle aux sciences physiologiques et anatomiques, à la médecine, et à ces arts nombreux dont l'objet est de préparer avec la matière des corps organisés des substances utiles à l'homme. Tels sont les motifs qui nous ont engagé depuis long-temps à réfléchir sur tout ce qui se rattache aux connaissances chimiques des produits de l'organisation.

Manière dont nous avons examiné la composition des substances organiques.

Manière dont nous avons considéré l'analyse organique,

Nous nous sommes appliqué à connaître les principes que l'on sépare immédiatement des végétaux et des animaux, parce que cette connaissance est la base de la chimie organique et de toutes ses applications. Pénétré de cette vérité, nous avons entrepris nos recherches sur les substances astringentes, naturelles et artificielles, sur l'extractif, sur les matières colorantes, recherches qui ont précédé nos travaux sur les corps gras. Ce n'est qu'après avoir fait tous nos efforts pour isoler les espèces des principes immédiats qui constituaient les matières soumises à notre examen, que nous avons cherché d'abord à caractériser chaque espèce par des propriétés chimiques et par un ensemble de propriétés physiques ; ensuite à déterminer les rapports que ces espèces ont ensemble, et ceux qu'elles ont avec les corps déjà décrits.

En même temps que nous nous sommes efforcé d'atteindre ce but, nous avons fixé notre attention sur l'instrument même de nos recherches,

c'est-à-dire sur l'analyse organique elle-même. Nous avons cherché à reconnaître le mode d'action des réactifs le plus ordinairement employés, ainsi que l'influence des circonstances principales dans lesquelles on fait agir ces réactifs sur les composés organiques. Par exemple, dans nos recherches sur les substances astringentes artificielles, nous avons étudié l'action des acides sulfurique et nitrique sur un assez grand nombre de substances; dans nos recherches sur les matières colorantes et sur l'extractif des feuilles de pastel, nous nous sommes appliqué à reconnaître comment les sels et leurs principes immédiats agissent en général sur les principes colorants et sur les matières organiques qu'ils précipitent. En publiant la description de notre digesteur distillatoire, nous avons examiné plusieurs questions relatives à l'usage des dissolvants dans l'analyse organique, et nous avons donné un moyen facile de faire agir les dissolvants à une température plus élevée que celle qu'ils peuvent atteindre lorsqu'ils sont chauffés sous la simple pression de l'atmosphère. Enfin nos dernières recherches nous ont fait voir que l'alcool, l'éther sulfurique, l'acide nitrique, ne forment pas de matières grasses lorsqu'ils agissent sur plusieurs substances azotées.

Relativement aux circonstances principales ²⁰ Relativedans lesquelles on pratique les procédés de l'a-

1º Relativement aux réactifs qu'elle emploie.

ces principales dans lesquelles on l'opère. VIII

nalyse organique, nous avons vu que l'action de la chaleur sur les substances végétales et animales donne des résultats différents, suivant que ces substances sont chauffées avec ou sans le contact de l'oxygène atmosphérique; nous avons vu que les alcalis, en agissant sur beaucoup de ces mêmes substances, offrent des phénomènes absolument différents, suivant que l'oxygène est présent à l'action ou qu'il en est exclu. Nos observations détruisent plusieurs anomalies que présentaient l'acide gallique, l'hématine, la carmine, etc., mis en contact à la fois avec l'air et les alcalis. Nous avons également apprécié l'influence de l'oxygène atmosphérique sur la nature des produits de la putréfaction.

En définitive, nous arrivons à ce résultat que les produits de la décomposition des substances organiques que nous avons examinées sont moins compliqués qu'on ne le pense généralement, ce qui tient à ce que nous avons reconnu plusieurs principes immédiats dans des corps que l'on considérait comme des espèces pures, et en outre à ce que nous avons pris en considération l'influence de l'air dans l'action des réactifs.

Nos vues sur l'analyse organique seront développées dans un ouvrage spécial. Mais en énumérant les travaux qui nous ont occupé, ce serait manquer à la reconnaissance, à la justice, si nous taisions les secours que nous avons trouvés

et dans les écrits de notre honorable maître, M. Vauquelin, et dans les conseils de la bienveillante amitié que, depuis vingt ans, il n'a jamais cessé de nous témoigner.

L'ouvrage que nous donnons au public se compose de six livres, que nous allons examiner succinctement.

LIVRE I.

Il se compose premièrement de plusieurs définitions que nous croyons nécessaires à la clarté de l'ouvrage, et qui sont extraites d'écrits antérieurs à celui-ci, et de l'ouvrage inédit dont nous venons de parler. Deuxièmement de la description détaillée du procédé au moyen duquel nous avons déterminé la proportion des éléments des corps gras, en brûlant ceux-ci par l'oxyde brun de cuivre, comme M. Gay-Lussac avait déterminé la proportion du carbone à l'azote dans l'acide urique, en brûlant cet acide par le même oxyde. Nous nous estimerons heureux si nos analyses élémentaires sont placées à la suite des analyses de MM. Gay-Lussac et Thénard, et de celles de M. Berzelius. Ici nous remplissons un devoir en témoignant toutes les obligations que nous avons aux deux savants français qui ont créé la méthode de déterminer la proportion des éléments des substances organiques.

Manière dont nos recherches sur les corps gras d'origine animale sont exposées dans cet ouvrage.

LIVRE II.

Il contient la description de toutes les espèces de corps gras d'origine animale que nous avons examinées.

Les espèces sont décrites de la manière suivante :

1° Composition de l'espèce.

Après avoir exposé la composition des espèces qui jouissent de l'acidité à l'état de pureté où nous les avons étudiées, nous donnons la proportion d'eau qu'on obtient de ces acides en les chauffant avec le massicot. Dans l'état actuel de la science, on peut croire que cette eau a été simplement séparée des acides, ou bien qu'elle a été produite par une portion de leur hydrogène et par l'oxygène du massicot. Suivant la première manière de voir, les acides, tels qu'on les a analysés, seraient des hydrates, et suivant la seconde ils seraient des espèces d'hydracides. Dans notre ouvrage, nous avons employé le langage de la première hypothèse; mais, d'après la seconde hypothèse, nous avons donné dans des notes la composition de la portion des acides qui reste fixée à du plomb, après qu'on a fait chauffer ces acides avec le massicot. Nous avouons que la volatilisation du stéarate et du margarate d'ammoniaque, préparés par la voie

sèche, qui a lieu sans dégagement d'eau, est favorable à la dernière hypothèse, et nous ajouterons que nous avons observé dans ces derniers temps un assez grand nombre de phénomènes sur d'autres substances que les corps gras, qui nous semblent aujourd'hui plus conformes à l'hypothèse des hydracides qu'à celle des hydrates.

2º Propriétés physiques de l'espèce.

3° Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'espèce éprouve des changements dans sa composition élémentaire.

4° Propriétés chimiques qu'on observe dans l'espèce lorsqu'elle est mise en contact avec des corps, ou placée dans des circonstances, qui déterminent un changement dans sa composition.

Nous avons cru devoir établir cette distinction de deux groupes de propriétés chimiques plutôt que de décrire successivement, dans une même division, celles qu'on observe lorsque l'espèce est soumise aux actions de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, des corps simples, des acides, etc., parce qu'il y a un rapport entre les propriétés d'un même groupe qui disparaît dans l'autre manière d'exposer les propriétés chimiques. En effet il est évident que celles de ces propriétés qui appartiennent au premier groupe sont les seules qui puissent être considérées comme propres à la nature du corps, parce qu'elles sont les conséquences d'une *telle*

nature qui reste invariable dans les circonstances où l'on observe les phénomènes qui dépendent de ces propriétés. Les propriétés du second groupe appartiennent bien à *cette nature*, mais on ne les observe que quand elle est changée, de sorte que ce sont plutôt les éléments de l'espèce qui agissent soit isolément, soit en donnant naissance à des produits moins compliqués que l'espèce elle-même. Par exemple, l'eau qui se combine à la chaux et aux sels agit comme eau sans que sa nature éprouve aucun changement, tandis que si on la fait passer à l'état de vapeur sur du fer rouge de feu, elle se décompose et n'agit plus comme eau, mais comme ferait l'oxygène.

Nous regrettons d'autant plus que le temps ne nous ait pas permis d'étudier l'action du chlore et de l'iode sur les corps gras, que quelques phénomènes que nous avons observés en mettant l'acide margarique en contact avec le chlore, nous ont paru d'un grand intérêt. Nous regrettons encore de n'avoir pas déterminé tous les effets de l'action que l'acide sulfurique, et surtout l'acide nitrique, exercent sur les espèces des corps gras : nous n'avons guère envisagé de cette action que les effets qui peuvent servir de caractère à quelques substances. Nous aurions désiré multiplier assez nos expériences pour décider si, comme nous le soupçonnons, un acide qui a été obtenu d'abord par M. Vogel, de l'axonge

XII

traitée par l'acide nitrique, est identique avec ceux que nous avons obtenus de toutes les espèces de corps gras dans lesquelles l'hydrogène est au carbone dans le même rapport que les éléments de l'hydrogène percarburé, ou dans un rapport peu différent. S'il en était ainsi, cet acide serait aux corps gras qui le produisent ce qu'est l'acide oxalique aux substances qui donnent une quantité notable de ce dernier lorsqu'on les traite par l'acide nitrique.

5° Le siége de l'espèce.

6° La préparation de l'espèce.

7° La nomenclature de l'espèce et sa synonymie. 8° L'histoire de sa découverte et celle des travaux auxquels elle a donné lieu.

LIVRE III.

Les propriétés principales des espèces de corps gras étant décrites, nous donnons les procédés propres à les préparer dans l'état où nous les avons étudiées. Nous expliquons nos procédés, et nous résumons dans un tableau toutes les opérations auxquelles le corps gras le plus compliqué peut donner lieu lorsqu'on veut isoler les produits de sa saponification.

Nous avons préféré donner la préparation de la plupart de nos espèces dans un livre à part, plutôt que de l'exposer dans le livre précédent;

par la raison que nos procédés sont nouveaux et qu'ils se composent d'un assez grand nombre d'opérations.

LIVRE IV.

Nous y traitons des graisses animales qui sont formées de plusieurs principes immédiats, et du gras des cadavres.

LIVRE V.

La composition des corps gras qui ont la propriété de se saponifier étant établie, ainsi que celle des produits de leur saponification, nous cherchons à vérifier nos analyses, en comparant, sous le rapport des poids et des proportions, les éléments des corps gras saponifiables avec les éléments des produits de la saponification de ces corps. Après cela nous considérons la saponification par rapport aux bases alcalines en général, et par rapport à la proportion de la base alcaline qui est nécessaire pour saponifier un poids donné de graisse.

LIVRE VI. Binconse stoob erinh

pout donner lieu lorsqu'on veut isoler

Nous y plaçons sous différents titres les généralités de l'ouvrage. Après avoir parlé de l'état

XIV

de la science sur les corps gras avant notre travail, nous envisageons la composition immédiate de ces mêmes corps, à peu près dans l'ordre où nos recherches ont été faites. Nous exposons le principe qu'on doit suivre pour établir les espèces dans la chimie organique. Ce principe, qui peut être considéré comme l'expression la plus abrégée de toutes nos recherches analytiques, et qui n'a pas cessé de nous guider depuis long-temps, aura, nous l'espérons, la plus heureuse influence sur les progrès de l'analyse organique, en offrant aux jeunes chimistes un criterium qui leur a manqué jusqu'ici. Ensuite nous résumons ce que l'on peut tirer de plus général de nos recherches 1º relativement à l'action des dissolvants sur les sels formés d'un acide gras, 2º relativement à la saponification. Nous faisons quelques applications de notre travail; et enfin nous exposons quelques conjectures sur la composition immédiate des espèces de corps gras saponifiables.

Presque toutes les recherches qui composent cet ouvrage ont été présentées à l'académie des sciences sous la forme de mémoires, et par conséquent dans un ordre entièrement différent de celui où nous les reproduisons. Depuis trois ans que notre ouvrage est écrit, nous nous sommes efforcé de le rendre le moins indigne possible d'être offert aux savants. Lorsque de nouveaux

travaux nous ont conduit à penser que l'on pouvait mettre plus d'exactitude dans des expériences que nous n'en avions mis d'abord, nous n'avons pas hésité à revenir sur nos pas. C'est ainsi que la plupart de nos analyses élémentaires des corps gras ont été répétées plusieurs fois. Désirant pardessus tout que la vérité soit connue, nous exposons franchement les difficultés que nous n'avons pu surmonter, et il n'est aucun cas où nous cherchions à dissimuler ce qui manque à nos travaux pour qu'ils soient complets. Ceux qui voudront les continuer sentiront la vérité de ce que nous avançons, et ceux qui voudront en faire des applications soit aux arts, soit à quelques sciences, ne risqueront point de s'égarer s'ils se pénètrent bien du sens de nos paroles.

sciences sous la fornite de mémoires, et pair con-

séquent dans un ordre entiérement différent de

celai où nous les reproduisons. Depuis trais ans

d'étre vallert ans savants. Lo signe de heavenix

bonefables

XVI

RECHERCHES CHIMIQUES

SUR

LES CORPS GRAS

D'ORIGINE ANIMALE.

LIVRE PREMIER.

CHAPITRE PREMIER.

DÉFINITIONS.

1. Les premiers travaux que j'ai entrepris sur l'analyse végétale m'ont fait penser que la manière dont on présentait l'histoire des principes immédiats organiques était peu satisfaisante ; en effet, quoiqu'on reconnût que la gomme arabique diffère de la gomme adragante, que les sucres cristallisables ne sont pas susceptibles d'être confondus avec les sucres liquides, on considérait les gommes, les sucres, comme formant deux espèces ; on étendait cette manière de voir aux huiles fixes, aux huiles volatiles, aux résines, etc., etc. C'était

LIV. I, CHAP. I.

avouer que l'espèce prise dans les principes immédiats organiques n'est pas une collection de corps identiques quant aux propriétés. Suivant ma manière de voir, on devait au contraire considérer les sucres, les gommes, comme des genres formés de plusieurs espèces; et les huiles, les résines, etc., comme des composés de plusieurs principes immédiats dont l'union n'est pas assujettie à des proportions définies, quoique chacun d'eux le soit dans sa composition élémentaire. Cette opinion m'a été démontrée après que j'ai eu découvert la stéarine et l'oléine ; je l'ai consignée et dans une petite dissertation sur la composition des végétaux 1, et dans plusieurs articles détachés. C'est sans doute à ce mode de publication qu'il faut attribuer le peu d'attention que l'on a donné à mes vues, et la raison pour laquelle on ne les a pas citées dans des écrits où l'on a énoncé des opinions et rapporté des expériences plus ou moins analogues aux miennes.

2. Je définis l'espèce dans les corps composés, une collection de corps identiques, par la nature, la proportion et l'arrangement de leurs éléments; car on doit rapporter à trois causes la différence des propriétés que nous observons dans les corps que nous sommes parvenus à décomposer. En effet, des éléments divers, ainsi que les mêmes

· Éléments de botanique de M. Mirbel, tome I.

DÉFINITIONS.

éléments unis en des proportions différentes, produisent constamment des combinaisons distinctes les unes des autres : on sait de plus qu'il y a des substances qui donnent à l'analyse les mêmes éléments unis dans la même proportion, et qui sont loin d'avoir les mêmes propriétés; il faut donc, pour concevoir la cause des différences que ces substances présentent, recourir à des arrangements divers, soit dans leurs atomes élémentaires, soit dans leurs atomes composés ou particules ; mais avant d'admettre cette troisième cause pour expliquer la différence de deux corps composés, on doit avoir constaté que ces corps sont identiques quant à la nature et à la proportion de leurs éléments. Or, pour arriver à ce résultat, de nombreuses expériences sont nécessaires, ainsi que le prouvent toutes les recherches que l'on a faites pour trouver une différence de composition entre le spath d'Islande et l'arragonite, et la disposition dans laquelle on est généralement de présumer une différence de composition où il y a diversité de propriétés. Cependant, si l'on s'arrête aux limites de l'expérience, on ne voit pas d'autre manière de concevoir le cas dont je parle qu'en recourant à des arrangements divers d'atomes ou de particules; mais, je le répète, c'est un résultat qui est conditionnel à l'état de la science, comme l'est la nature simple que nous attribuons aux corps qui ont résisté à l'analyse.

4

5. J'applique le mot variété à des corps d'une même espèce qui diffèrent par des formes secondaires, ou par quelques propriétés peu importantes du corps qu'on peut considérer comme type de l'espèce.

4. Enfin le mot genre ne doit être imposé qu'à une collection d'espèces qui possèdent une ou plusieurs propriétés communes très importantes : telle est la propriété qu'ont les sucres d'éprouver la fermentation alcoolique lorsqu'ils sont en contact avec la levure.

5. J'appelle PRINCIPES IMMÉDIATS DES CORPS OR-GANISÉS, OU PRINCIPES IMMÉDIATS ORGANIQUES, les composés dont les éléments ont été unis sous l'influence de la vie, et desquels on ne peut séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer évidemment la nature. Quelques savants pensent que l'expression de principes immédiats est vicieuse, en ce qu'il répugne à la raison d'appliquer le mot de principes à des corps composés : je ne partage pas cette opinion, et voici pourquoi. Quand on considère en général la composition d'un sel, telle que Lavoisier l'a établie, il est visible que ce qui la constitue c'est l'union d'un acide et d'un alcali, plutôt que les éléments de l'acide et ceux de l'alcali; car, concevez ces éléments unis dans d'autres proportions que celles qui constituent un corps acide, un corps alcalin, et ces éléments ne vous donneront plus l'idée d'un sel. D'après cela il sem-

DEFINITIONS.

ble conséquent de dire que l'acide et l'alcali sont les deux principes immédiats des sels. Il en est de même du sucre, de la gomme, de l'amidon, du ligneux, etc., relativement à une plante; de la fibrine, de l'albumine, du tissu cellulaire, etc., relativement à un animal : on doit considérer ces substances comme les principes immédiats et caractéristiques de la plante, de l'animal auquel elles appartiennent; tandis que l'oxygène, l'azote, le carbone et l'hydrogène, en sont les principes éloignés ou élémentaires.

6. Les définitions précédentes étaient nécessaires pour faire sentir la distinction que je fais entre les principes immédiats, considérés comme espèces, et les groupes de plusieurs de ces principes, qui ont été inscrits sur la liste des espèces, ou qui ont été considérés comme des genres. Plus on rassemble de corps sous un nom commun, et plus il y a d'arbitraire dans ces réunions; car, si en chimie il ne peut y en avoir pour établir l'existence de la presque totalité des espèces de corps dont la composition est bien déterminée, il en est tout autrement pour établir les genres que l'on forme en réunissant des espèces d'après la prépondérance que l'on accorde à telle propriété sur telle autre, puisque cette prépondérance n'est guère susceptible de devenir l'objet d'une démonstration. Lorsque j'ai intitulé cet ouvrage Recherches sur les corps gras, je n'ai pas considéré les corps

LIV. I, CHAP. I.

auxquels on a donné ce nom comme un genre ni même comme un ordre de genres bien distincts; j'ai pris une dénomination que les corps qui ont été l'objet de mes travaux étaient en possession de porter: mais, tout en employant cette dénomination, je me suis engagé à en faire sentir le vague, parce que j'attribue une grande partie des obstacles que rencontrent dans les sciences physiques ceux qui en commencent l'étude avec l'intention d'en accroître le domaine, à ce qu'on a négligé presque toujours d'établir des distinctions entre les différents degrés de précision dont les définitions sont susceptibles.

7. On a donné le nom de corps gras à des substances qui brûlent avec une flamme volumineuse et en déposant du noir de fumée, qui sont solubles dans l'alcool, et qui ne le sont pas, ou que très peu, dans l'eau. Les premières distinctions que l'on a faites entre les corps gras ont été surtout établies d'après la considération des divers degrés de température où ils se liquéfient; ainsi, on a appelé huiles les corps gras qui sont liquides de 15 à 10 degrés, et à plus forte raison au-dessous; beurres ceux qui sont mous à 18 degrés et fusibles à quelques degrés au-dessus; graisses ceux qui, provenant des animaux, sont en général moins fusibles que les beurres; suifs ceux qui se fondent à 40 degrés environ ; enfin on a appelé cires ceux qui se liquéfient de 44 à 64 degrés. Plus tard, on a étendu

la dénomination de corps gras à plusieurs autres groupes de substances, tels que ceux des résines, des huiles volatiles, etc. Les résines ont été caractérisées par l'état solide, une fusibilité moindre que celle des cires, la friabilité, une odeur plus ou moins forte; les baumes dans l'origine ne se distinguaient des résines que par la mollesse, et presque toujours par une odeur plus prononcée. Les huiles volatiles ont eu pour propriétés caractéristiques l'odeur pénétrante, la volatilité, la faculté de tacher le papier comme les huiles proprement dites, avec cette différence cependant, que la tache produite par les premières disparaît lorsque le papier est exposé à l'air, tandis que la tache produite par les secondes est permanente. On voit, d'après ce qui précède, combien l'expression de corps gras est vague, et l'impossibilité où l'on est d'en donner une définition scientifique.

the pulled because of a standard with the second standard and

bang inde of and the land third days to play grand

belien wir obyzoniele obertoitie oprate wir eniter.

in al state of the allocation in sugar, One opens in me

inset de l'un chips avec ampilen de vermi hide

8

CHAPITRE II.

DESCRIPTION DU PROCÉDÉ AU MOYEN DUQUEL ON PEUT FAIRE L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES CORPS GRAS.

8. On prend un tube de verre vert to, fig. 1. fermé à un bout, de 0^m ,007, à 0^m ,008 de diamètre intérieur, de 0^m ,010 de diamètre extérieur, d'une capacité de 26 centimètres cubes, et légèrement courbé en o; on l'expose au feu pendant une demi-heure environ, afin de le dessécher intérieurement; pour cela, on le chauffe graduellement de t en o, l'orifice o étant plus élevé que le bout fermé t. On ferme le tube avec un *bouchon*, et on en détermine le poids dans une grande balance de Fortin.

9. On pèse par substitution dans une petite balance très sensible à $o^{s},001$, quand elle est chargée de 20^{s} , la matière qu'on veut analyser. Si elle est solide, on la prend dans le plus grand état de division possible; son poids doit être au moins de $o^{s},45$ à $o^{s},50$. On la verse dans une capsule de porcelaine où l'on a mis préalablement de 45 à 50^{s} de deutoxyde de cuivre qui vient d'être chauffé au rouge. On opère le mélange des deux corps avec un pilon de verre bien

PROCÉDÉ D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

sec, le plus rapidement possible. Quand la matière est fixe, on doit placer la capsule entre deux fourneaux allumés, afin que l'oxyde soit moins disposé à absorber la vapeur aqueuse de l'atmosphère. On introduit dans le tube, au moyen d'un entonnoir, 1° 1 gramme d'oxyde de cuivre, 2° le mélange, 3° une dizaine de grammes d'oxyde de cuivre; celui-ci doit avoir été trituré par portions dans la capsule, afin d'enlever quelques parcelles de mélange qui pourraient s'être attachées aux parois de ce vase; 4° enfin 1 gramme de planures de cuivre qu'on a préalablement calcinées fortement avec le contact de l'air, afin d'en oxyder la surface. Ce cuivre doit être tassé avec un gros fil de platine.

10. On prend le poids du tube plein fermé avec son bouchon; en retranchant de ce poids la somme des poids de la matière organique, du cuivre et du tube, on a le poids de l'oxyde de cuivre. D'un autre côté, connaissant, 1° la densité et le poids du cuivre, 2° la densité et le poids de l'oxyde, 3° la densité et le poids de la matière organique, il est facile de déterminer le volume de chacune de ces substances; or, en faisant la somme des volumes, la soustrayant de la capacité du tube, on a la quantité d'air qui s'y trouve contenu avec les matières qu'on y a introduites.

11. On remplit de mercure un flacon étroit, gradué, fermé à l'émeri, dont la capacité jusqu'à

LIV. I, CHAP. II.

la naissance du goulot doit avoir été déterminée avec la plus grande précision. La capacité du flacon doit être de 9 décilitres à 1 litre. On le renverse dans une cuve à mercure, et on l'assujettit au moyen d'un appareil ingénieux inventé par Gahn, et dont nous devons en France la connaissance à M. Berzélius. On passe sous le goulot du flacon la branche a d'un tube coudé, figure 2; avant de la faire passer il faut remplir la courbure bda de mercure, afin de ne pas introduire d'air dans le flacon, et en outre adapter en c un bouchon qui s'applique exactement dans l'orifice o du tube t, figure 1, et qui s'y enfonce de om,on au moins. La longue branche du tube, fig. 2, doit être de 0^m,760, et sa capacité, à partir de la ligne ba, doit être de 2° à 2°, 5. On la détermine, ainsi que celle du premier tube, au moyen du mercure.

12. On place le tube to, fig. 1, dans un fourneau en terre, dont le foyer a environ 0^m ,42 de longueur, 0^m ,14 de largeur, et 0^m ,06 de profondeur. Les ouvertures de la grille et celles des parois doivent avoir été bouchées avec de la terre. Le tube est incliné dans le fourneau, ainsi que le représente la fig. 3; on y adapte le tube *cbda*, et on lute le bouchon avec de la cire à cacheter.

13. On met du charbon allumé dans le fourneau, de manière à chauffer seulement le cuivre et la moitié environ de la colonne d'oxyde qui recouvre

PROCÉDÉ D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. 11

le mélange. Celui-ci est préservé de la chaleur par un écran de fer-blanc e; quand on juge que l'oxyde est suffisamment chaud, on éloigne l'écran de o et on met du charbon jusqu'à l'écran; on arrive ainsi de proche en proche à chauffer l'extrémité t : on doit chauffer lentement, c'est-àdire ne reculer l'écran que quand il ne se dégage presque plus de gaz. Une fois qu'on a commencé à chauffer une partie du tube, on doit en porter la température jusqu'au rouge obscur, et l'entretenir à ce degré pendant tout le reste de l'opération. Il faut éviter de mettre le charbon en contact avec le tube, autrement celui-ci se ramollirait assez pour se percer; et quand on est arrivé à chauffer l'extrémité t, il faut maintenir la température du tube dix à quinze minutes après qu'il ne se dégage plus de gaz.

14. La combustion de la matière organique étant terminée, on laisse refroidir le tube to. Dès qu'il est à la même température que l'air, on le dégage du tube *cbda* après avoir noté la colonne de mercure qui s'élève dans ce dernier au-dessus du niveau de la cuve, afin d'en tenir compte dans la détermination du volume du gaz contenu dans les deux tubes.

15. On essaie si l'eau qui se trouve dans le tube cbda est insipide, et si elle ne rougit pas le papier de tournesol d'une manière permanente; elle le rougit toujours un peu, parce qu'elle est saturée d'acide carbonique. On chauffe l'extrémité ' du tube to, afin d'être bien sûr qu'il ne s'y trouvera pas d'humidité quand on le pèsera : on attend qu'il soit un peu refroidi pour y adapter son bouchon, puis on le pèse. La différence du poids actuel d'avec le poids primitif (10) provient entièrement, 1° de ce que le tube ne contient plus de matière organique; 2° de ce que l'oxyde de cuivre a cédé de son oxygène à la partie combustible de cette matière, en supposant que le tube dans les deux pesées ait eu sa surface extérieure également humide.

16. Pour conclure la composition de la matière organique, il reste à déterminer: 1° la quantité de gaz resté dans les tubes après l'opération; 2° la proportion de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote, contenus dans les produits de l'opération, ainsi que celle du carbone et de l'hydrogène qui pourraient avoir échappé à l'action comburante de l'oxyde de cuivre.

Détermination de la quantité des gaz restés dans les tubes après l'opération. 17. On vide le tube to, on le remplit de mercure jusqu'à l'endroit où le bouchon du tube *cbda* était enfoncé, puis on détermine le volume de ce mercure. On fait la même opération sur la partie du tube *cbda* qui était remplie de gaz, après que les tubes étaient revenus à la température de l'air (14). D'un autre côté, on sait le volume du cuivre, on

' Il ne faut chauffer que l'extrémité du tube, parce que le cuivre métallique pourrait s'oxyder aux dépens de l'air.

PROCÉDÉ D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

détermine celui du mélange d'oxyde et de cuivre réduit qui était dans le premier tube, et on retranche la somme de ces deux volumes de la capacité des tubes : la différence est le volume du gaz qui s'y trouvait après la combustion. On ramène celui - ci à o de température et d'humidité, et à la pression de o^m, 760.

17. Comme il est très difficile de reconnaître exactement le volume du gaz qu'on a recueilli dans le flacon, en abaissant simplement celui-ci dans la cuve, de manière à établir le niveau entre le mercure intérieur et le mercure extérieur, et en lisant ensuite sur la graduation l'espace occupé par les gaz, il est nécessaire de faire cette estimation de la manière suivante : on a une cloche étroite, graduée en centimètres cubes; on y introduit la quantité d'acide carbonique saturé de vapeur d'eau qu'on présume nécessaire pour achever de remplir le flacon d'après le volume qu'il contient déjà, et qu'on a estimé au moyen de la graduation; puis on fait passer le gaz acide dans le flacon de manière à l'emplir jusqu'à la naissance du goulot. Cela étant fait, on absorbe l'acide carbonique par la potasse, on transvase le résidu gazeux dans un tube étroit gradué; on fait cette dernière opération dans la cuve à eau : ce résidu, soustrait de la capacité du flacon, donne la quantité d'acide carbonique qui s'y trouvait contenue ; et, en retranchant de celle-ci la quantité qu'on y

Détermination de la proportion des gaz du flacon.

LIV. I, CHAP. II.

a introduite, on a la quantité d'acide carbonique provenant de l'analyse. Quant au *résidu gazeux*, on détermine : 1° son oxygène au moyen du phosphore; 2° l'hydrogène et le carbone qu'il peut contenir, en le faisant détoner (après en avoir absorbé l'oxygène) avec un mélange connu d'hydrogène et d'oxygène en excès; 3° enfin son azote, en absorbant par le phosphore l'oxygène qui reste après la détonation.

19. Connaissant la proportion respective des gaz du flacon, connaissant le volume total de ceux restés dans les tubes après l'opération, il est facile de déterminer la proportion respective de ces derniers, et avec toutes ces données on peut conclure la proportion des éléments de la matière organique.

A. Détermination du carbone.

20. Ayant ramené le volume du gaz acide carbonique à ce qu'il est sous la pression de 0^m , 760, à la température de o et à la sécheresse extrême, on détermine en poids son oxygène et son carbone; on ajoute à cette dernière quantité celle du carbone que peut contenir le *résidu gazeux* insoluble dans la potasse (18). Dans l'analyse où j'ai eu le plus de gaz inflammable (celle de la cholestérine), le volume de l'acide carbonique produit par la combustion du *résidu gazeux* n'excédait pas quatre centimètres cubes.

B. Détermination de l'hydrogène et de l'oxygène.

21. a. En soustrayant de l'oxygène que le cuivre a cédé à la matière organique pour la brûler, l'oxygène de l'acide carbonique (A), la différence est la quantité d'oxygène que le cuivre a cédé pour brûler une partie de l'hydrogène de la matière organique, et par une règle de proportion on a cette partie d'hydrogène '.

b. Il y avait de l'oxygène atmosphérique dans les tubes ; cet oxygène a dû concourir , avec celui de l'oxyde de cuivre, à brûler la matière organique, il faut donc en tenir compte. Or, rien n'est plus facile, puisque la quantité d'oxygène qui était dans les tubes au commencement de l'expérience est connue, ainsi que celle qui reste après la combustion; il est évident que la différence de ces deux quantités représente une quantité d'hydrogène brûlé qu'on peut déterminer comme la première a.

c. On ajoute aux poids des deux portions d'hydrogène le poids de celui qui peut se trouver dans le résidu gazeux (18) : cette quantité ne s'est jamais élevée au-dessus de huit centimètres cubes d'hydrogène pur dans mes analyses.

' Il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit ici de l'analyse des substances dans lesquelles il y a une quantité d'hydrogène qui excède la proportion nécessaire pour convertir en eau l'oxygène de ces mêmes substances.

LIV. I, CHAP. II.

d. Enfin, on fait la somme des poids du carbone et des trois portions d'hydrogène que nous venons de déterminer, et en la soustrayant du poids de la matière organique, on a la quantité d'eau qui a été formée aux dépens d'une quatrième portion d'hydrogène, et de tout l'oxygène de la matière organique.

22. On peut conclure certainement la composition d'une matière organique, en suivant le procédé que je viens de décrire; mais comme on pourrait craindre quelque erreur pour l'hydrogène, par la raison qu'on ne recueille pas l'eau formée, je fais un essai préliminaire qui a pour objet de déterminer directement la quantité d'eau produite par la combustion de la matière organique, et de conclure ensuite par le calcul la composition de cette matière, lorsqu'on sait d'ailleurs la quantité d'oxygène que le cuivre a cédée pour la brûler.

23. On recueille l'eau dans un appareil qui se compose, 1° d'un tube a^1 contenant o^g,500, de matière organique avec 55 à 60^g d'oxyde de cuivre; 2° d'un tube b contenant 40^g environ de chlorure de calcium; à ses extrémités sont adaptés un tube c qui communique au tube a, et un tube o' qui communique à un tube d, dont l'ouverture plonge dans le mercure.

¹ Ce tube est semblable à celui que M. Berzelius emploie dans l'analyse des matières organiques.

PROCÉDÉ D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

17

Les tubes c et c' sont lutés avec de la cire à cacheter. L'extrémité de c' qui est implantée dans le tube b, est garnie de batiste claire, afin que le chlorure ne puisse pas sortir du tube lorsqu'on le charge de cette substance. Le tube a est fixé au tube c au moyen d'un tuyau de caoutchouc, lequel est fortement serré à ses extrémités contre les tubes par du fil de soie. Avant l'expérience, on pèse, 1° le tube a; 2° le tube b fermé avec deux petits bouchons que l'on garde soigneusement. Quand l'opération est terminée, on sépare le tube d; on ferme l'ouverture du tube c' avec son bouchon, puis on coupe le tube a en a', après avoir volatilisé toute l'eau qui pouvait s'être condensée entre a et a'. On porte le tube dans la balance avec la portion a'a" du tube a et le second bouchon; quand l'équilibre est établi, on ôte tous ces objets du plateau où on les a mis; on détache du tube au chlorure la portion a'a" du tube a', on la fait sécher, on la reporte dans le plateau de la balance avec le tuyau de caoutchouc et la soie qui tenaient le tube a fixé au tube b, puis on ajoute les poids qui sont nécessaires pour rétablir l'équilibre. Si de ces poids on soustrait le poids primitif du tube au chlorure fermé avec ses deux bouchons, la différence donne le poids de l'eau formée. Enfin, en pesant le tube a et la portion a' a'', on détermine la proportion d'oxygène que l'oxyde de cuivre a cédée pour brûler la matière organique.

24. Cet essai a plusieurs avantages : 1° il fait con-

LIV. I, CHAP. II.

naître le volume d'acide carbonique qu'on recueillera d'une quantité déterminée de la matière organique. D'après cette connaissance, on calcule le poids de la matière qu'on doit brûler pour obtenir le plus possible de gaz acide carbonique, sans pourtant que celui-ci excède le volume que le flacon est capable de contenir. 2º Il sert de preuve à l'analyse où l'on détermine la composition de la matière organique d'après la quantité d'acide carbonique recueillie : et si la quantité d'hydrogène qu'on a obtenue par l'expérience différait trop de celle déterminée par le calcul, il faudrait recommencer une combustion, afin de recueillir l'acide carbonique, en prenant cette fois toutes les précautions possibles pour dessécher complétement l'intérieur du tube, et pour y introduire rapidement le mélange ; car ces précautions ont la plus grande influence sur l'exactitude de l'analyse.

25. Pour savoir où pouvait aller l'erreur provenant de la vapeur aqueuse et de l'air que l'oxyde de cuivre, comme corps poreux, peut absorber dans l'atmosphère pendant qu'on le mélange avec la matière organique, j'ai fait deux expériences dans chacune desquelles j'ai chauffé un tube rempli d'oxyde de cuivre qui avait été dans les mêmes conditions que s'il s'était agi d'une analyse. Ce tube communiquait avec un flacon dans lequel j'avais introduit un volume d'acide carbonique bien pur. Dans la première expérience, où, à dessein, je

PROCÉDÉ D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. 10

n'avais pas pris toutes les précautions possibles contre les erreurs, le tube contenait 100^s d'oxyde pur, quantité presque double de celle que j'ai constamment employée dans mes analyses ; il a perdu o^g,012; le gaz du flacon a donné à l'analyse le volume primitif d'acide carbonique avec une quantité d'air qui correspondait à celle que les tubes avaient perdue, sauf un excès de 3e d'azote. Dans la seconde expérience, où j'avais évité plus soigneusement les causes d'erreur, le tube contenait 60^s d'oxyde de cuivre, ce qui est le maximum des quantités que j'ai employées; la perte s'est élevée à peine à o^g,006, et cette fois il n'y avait qu'un très léger excès d'azote. Ces expériences m'ont paru prévenir l'objection que l'on pourrait faire au procédé que j'ai suivi relativement à l'excès d'hydrogène, qu'il tend à porter dans la détermination des éléments des matières organiques,

26. Les résultats des analyses ont été calculés d'après les déterminations faites par MM. Berzelius et Dulong des poids spécifiques des gaz.

Poids du litre d'acide carbonique sec à o°

et à 0 ^m ,76	d d	e	pr	es	sic	on		•	1	\$,98033.
 d'hydrogène										
 oxygène			•						1	,43228.

27. Les températures sont estimées en degrés centésimaux.

LIVRE II.

TABLEAU DES ESPECES DE CORPS GRAS.

1er GENRE.

Qui ne se volatilisent pas quand on les met dans l'eau bouillante. Fixes relativement aux suivants.

2º GENRE.

Qui peuvent distiller avec l'eau. Volatils.

3° GENRE.

Non altérables par les \ Cholestérine. alcalis et non susceptibles de s'y unir.

4° GENRE.

Susceptibles d'être convertis par les alcalis en acides gras fixes et en une substance grasse non acide.

5° GENBE.

Susceptibles d'être convertis par les alcalis en glycérine (principe doux) et en acides gras fixes.

6° GENRE.

Susceptibles d'être convertis par les alcalis en glycérine, en acides gras fixes, et en acides gras volatils.

ESPÈCES.

Acide stéarique. --- margarique. -- oléique.

-- phocénique. --- butyrique. --- caproïque. - caprique. - hircique.

Ethal.

Cétine.

Stéarine de mouton. Stéarine d'homme. Oléine.

Phocénine. Butyrine. Hircine.

2° DIVISION.

1ere DIVISION.

Corps gras

acides.

Corps gras non-acides.

CHAP. I. ACIDE STÉARIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

DE L'ACIDE STÉARIQUE ET DES STÉARATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE STÉARIQUE.

§ Ier. Composition.

28. L'acide stéarique hydraté brûlé par l'oxyde brun de cuivre a donné :

Oxygène.		•	•	•			10,1488 en poids.
Carbone.					,		77,4200,
Hydrogèn	ie.			,			12,4312,

29. Lorsqu'on expose l'acide stéarique hydraté avec du massicot à la température de 100 et quelques degrés, il se dégage de l'eau qui n'est point acide. En faisant cette expérience plusieurs fois sur o[§],500 d'acide hydraté mêlé avec 4[§],5 de massicot, on trouve que la perte est de 0[§],017 ou 0[§],018'.

¹ Voici la manière d'opérer : on met 0⁵, 500 d'acide extrêmement divisé dans un tube de verre de 0^m,008 de diamètre intérieur et de 0^m,05 à 0^m,07 de longueur. On y ajoute 4⁵,5 de massicot sec ; on mêle les matières avec un gros fil de platine qui doit rester dans le tube. On tare ce dernier avec tout ce

LIV. II, CHAP. I.

J'adopterai le premier nombre. La perte est la même si on chauffe o^g,500 d'acide hydraté avec la quantité de massicot qui est strictement nécessaire pour neutraliser l'acide sec de l'hydrate.

Conséquences. 1° L'acide hydraté est formé de

Acide sec. . 483 . 96,6 . 100 Eau 17 . 3,4 . 3,52 qui contient 3,129 d'oxyg.

2° L'acide stéarique sec est formé de

	en poids.	en vol.
Oxygène	7,1262 7,377	1.
	77,4200 80,145	
	12,0558 12,478	
	96,6000	

qu'il contient ; on l'introduit dans un second tube de verre, et on le chauffe jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus d'eau. Celleci se condense en grande partie dans le haut du long tube. Il . faut chauffer à différentes fois, et chaque fois il est nécessaire de diviser préalablement les matières avec le fil de platine. Pour avoir des résultats constants, on doit tenir compte de l'humidité qui se trouve à la surface du petit tube.

Si on admet que l'eau dégagée est produite aux dépens de l'oxygène du massicot et aux dépens de l'hydrogène de l'acide, la portion de cet acide qui reste fixée au plomb est formée de

	en poids.	en vol.
	m	~~
Oxygène	10,1488 10,187	1
Carbone	77,4200 77,713	9,97
Hydrogène	12,0538 12,100	19,06
	99,6226	

ACIDE STÉARIQUE.

30. 100 parties d'acide sec neutralisent une quantité de base qui contient 3 parties d'oxygène ; conséquemment, dans les stéarates neutres, l'oxygène de l'acide est à celui de la base sensiblement :: 2,5 : 1 ou :: 5 : 2; d'après cela, et en admettant que l'acide est formé en volumes

d'oxygène				•			1
de carbone.							14
d'hydrogène.							

sa composition sera,

	en a	tomes.	en poids.
	r	in	~
Oxygène		5.	500, 7,463
			5357,1 79,963
			842,4 12,574
			6600.5 100.000

§ II. Propriétés physiques de l'acide stéarique hydraté.

31. Quand il est fondu, il présente un liquide limpide incolore qui à 70° cristallise en belles aiguilles entrelacées, brillantes, du plus beau blanc.

32. 0⁸,500 d'acide stéarique, chauffés dans le vide d'un baromètre dont le bout fermé est courbé en forme de cornue, entrent en ébullition et se volatilisent : pendant l'opération l'abaissement du mercure est de 0^m,006 environ. Quand le tube est refroidi, on voit qu'il s'est dégagé à peine <u>+</u> de centimètre cube de gaz sous la pression de 0^m,76, et que l'acide a la même fusibilité qu'avant d'avoir été chauffé. Le seul signe d'altération qu'on aperçoive quelquefois est une légère coloration de l'acide en jaune, coloration qui se manifeste surtout à la fin de l'opération.

33. L'acide stéarique est insipide et inodore.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'acide soit altéré.

34. L'acide stéarique est insoluble dans l'eau.

35. Quand il est liquéfié par la chaleur il s'unit à l'alcool en toutes proportions; si l'on chauffe à 75° 1 partie d'alcool d'une densité de 0,794 avec 1 partie d'acide stéarique, on obtient une solution qui ne se trouble qu'à 50°, alors elle cristallise en écailles brillantes; à 45° elle est prise en masse.

36. L'acide stéarique, en se séparant lentement d'une solution alcoolique, cristallise en larges écailles blanches, brillantes.

37. 1 partie d'acide stéarique chauffée avec 1 partie d'éther d'une densité de 0,727, dans un tube que l'on tient fermé avec le doigt, est dissoute. Mais quand les dernières portions d'acide disparaissent, il s'est volatilisé beaucoup d'éther. Dans l'expérience que j'ai faite, la solution était limpide à 60°; à 57, elle était prise en une masse formée de belles lames chatoyantes.

38. L'acide stéarique est susceptible de s'unir à l'acide sulfurique concentré , sans éprouver d'altération.

39. L'acide stéarique forme avec les bases salifiables de véritables sels. On peut démontrer l'action mutuelle de ces corps, 1° par la force avec laquelle l'acide rougit le tournesol (75); 2° par la décomposition des sous-carbonates de potasse et de soude qu'il opère à la température de 100°.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'acide est altéré.

40. 1^s d'acide stéarique a été introduit dans une cornue qui contenait 29^{ce} d'air atmosphérique, et dont le bec était engagé sous une cloche pleine de mercure. Aux premières impressions de la chaleur, l'acide s'est fondu, et il est passé de l'air dans la cloche : peu à peu l'acide a bouilli, il s'est coloré en roux, une vapeur s'est condensée dans le col de la cornue d'abord en liquide, puis en une substance solide d'un blanc roux; enfin il est passé une huile épaisse, brune, et il n'est resté qu'une trace de charbon.

Le gaz qui avait passé dans la cloche occupait 13^{ee},5, il était légèrement odorant, il ne contenait que 0^{ee},01 d'acide carbonique et des traces de gaz inflammable.

Le volume du gaz resté dans la cornue était de

Distillation de l'acide avec le contact de l'air.

a. Produit gazeux.

LIV. II, CHAP. I.

16^{ce}, 4; l'ayant traité par l'eau de potasse, il y eut une absorption de 1^{ce},5 d'acide carbonique, et le résidu contenait assez de gaz inflammable carburé pour brûler avec une flamme bleue pesante, quand on y plongeait une bougie allumée.

b. Produit solide.

26

Il pesait 0⁸,96 ; il était odorant, roux ; certainement il était imprégné d'un liquide aqueux qui tenait un acide volatil en dissolution, car lorsqu'on plongeait un papier de tournesol dans le col de la cornue où il s'était figé , ce papier devenait rouge , quoiqu'il ne fût pas en contact immédiat avec le produit solide, et quoique la cornue eût été préalablement remplie de mercure, puis vidée.

Ce produit était d'un demi-degré plus fusible que l'acide stéarique. L'ayant traité par l'eau de potasse, tout a été dissous, excepté quelques gouttelettes fondues, d'apparence huileuse, qui étaient en trop petite quantité pour qu'on pût les recueillir. La solution abandonnée à elle-même s'est prise en mucilage nacré, comme la solution de stéarate de potasse concentrée.

41. L'acide stéarique chauffé suffisamment avec le contact de l'air brûle à la manière de la cire.

Action de l'acide sulfurique à 66 degrés avec le contact de l'air. 42. 0⁵,2 d'acide stéarique très divisé, mis à la température de 27° dans une cloche de verre de 0^m,01 de diamètre intérieur, avec 2^s d'acide sulfurique, imbibent promptement ce dernier. Les matières ne se colorent pas, ou qu'extrêmement peu. Par l'agitation, une portion d'acide stéarique

ACIDE STÉARIQUE.

est dissoute, et l'autre vient à la surface de la liqueur. Une demi-heure après qu'on a mêlé les corps, il se dépose sur les parois du tube, de haut en bas, de petites aiguilles nacrées, blanches, réunies en étoiles; au boutde deux heures, ces aiguilles retiennent toute la liqueur entre elles; au bout de vingt-quatre heures, l'aspect des matières est le même, et pendant l'action il ne se dégage pas d'acide sulfureux sensible à l'odorat : cependant un papier de tournesol plongé dans l'atmosphère du tube est très légèrement rougi. Enfin, après huit jours, la portion de l'acide stéarique qui n'avait point été dissoute pendant les premières vingt-quatre heures est convertie en belles aiguilles fines, radiées, semblables à celles dont j'ai parlé. Quelques parties de matière qui sont en contact avec l'air du tube, ont une légère couleur lilas. Si on prend une portion de matière, et si on la mêle avec l'eau, il se dégage une odeur d'hydrogène, et l'on obtient des flocons blancs, qui, étant fondus, puis figés et lavés, présentent les propriétés de l'acide stéarique, avec cette différence qu'ils sont légèrement odorants et colorés, et qu'ils sont plus fusibles de 1° environ ; autant que j'ai pu voir, ces flocons ne retenaient pas d'acide sulfurique.

43. Si on prend une autre portion de la matière, et qu'on l'expose dans un bain d'eau bouillante, on obtient un liquide d'une couleur jaune très pâle,

qui se divise en deux couches, dont la plus légère et la plus mince contient le plus d'acide stéarique; elle se congèle par le refroidissement de 45 à 44° en une matière qui est encore molle à 25°. La couche inférieure ne se congèle pas après une exposition de deux heures dans une température de 12°, mais, au bout de vingt-quatre heures, elle a déposé de petits cristaux en aiguilles réunies en globules. Elle ne contient d'ailleurs que peu de matière en solution, qu'elle laisse précipiter, au moins en partie, par l'eau. J'ignore si les deux couches contiennent l'acide sulfurique dans le même état de concentration.

44. Si on tenait pendant plusieurs heures à 100° l'acide sulfurique en contact avec l'acide stéarique, celui-ci noircirait, et il se dégagerait du gaz acide sulfureux. Enfin, au-dessus de 100°, il serait réduit en charbon.

Action de l'acide nitrique. 45. 2^s d'acide stéarique n'éprouvent aucune action sensible de la part de 200^s d'acide nitrique à 32°, avec lesquels on les met en macération pendant trois jours.

46. Par l'action de la chaleur, il se dégage de l'acide nitreux. Si on opère dans une cornue munie d'un récipient, et si on cohobe plusieurs fois le produit, on finit par dissoudre tout l'acide stéarique. On arrête l'opération lorsque le produit forme avec le résidu une solution parfaitement transparente; alors on transvase dans une capsule, et on fait évaporer à siccité au bain-marie. Le résidu pèse 1^s,854; il est visqueux, cristallin, légèrement jaune, acide. On le met en macération avec 52^s d'eau, après 24 heures, on filtre, on lave ce qui n'a pas été dissous, avec 8^s d'eau; puis on le traite par l'alcool bouillant: en opérant ainsi on obtient A, un extrait aqueux; B, un extrait alcoolique.

47. Il a donné des *cristaux acides* et une eaumère légèrement jaune, qui n'est pas astringente et qui ne précipite pas l'eau de chaux.

48. Les cristaux acides ont une saveur franche très aigre, et un goût de succin empyreumatique; ils sont petits et n'ont pas une forme bien déterminée; ils sont réunis sous forme de plaques minces; exposés à la chaleur ils fondent, tachent le papier comme une huile, puis ils se subliment en laissant une trace de charbon.

1 partie de cristaux n'est pas dissoute à 20° par 20 parties d'eau; si on ajoute 5 parties d'eau, la dissolution est presque complète. Elle le devient en faisant chauffer. Par le refroidissement elle ne dépose rien.

Cette solution est très acide, elle ne précipite pas les hydrochlorates de manganèse et de peroxyde de fer, ni les nitrates d'argent et de cuivre, ni l'eau de chaux.

Elle produit quelques flocons avec les eaux de baryte et de strontiane, qui paraîtraient occaA. Extrait aqueux.

Cristaux acides. LIV. II, CHAP. 1.

sionés plutôt par quelque matière étrangère mêlée à l'acide que par l'acide lui-même.

Elle précipite légèrement l'acétate de plomb, et plus abondamment le sous-acétate.

Elle décompose les sous-carbonates avec effervescence.

Les cristaux acides forment avec la potasse un sel qui cristallise en rosaces extrêmement fines. Ce sel rougit le papier de tournesol quand il est humide; il a une saveur fraîche, piquante, avec un goût particulier.

La solution de ce sel ne précipite pas l'hýdrochlorate de chaux, même quand on y ajoute de l'eau de chaux.

Elle ne précipite pas le nitrate de strontiane, même quand on y ajoute de l'eau de strontiane.

Elle trouble légèrement le nitrate de baryte.

Elle forme avec l'acétate de plomb un précipité qui disparaît dans un excès de solution ou d'acétate.

Elle trouble très légèrement le nitrate d'argent, l'eau éclaircit le mélange.

Elle précipite le sulfate de cuivre, le précipité disparaît dans l'eau.

Les sulfates de zinc et de protoxyde de manganèse font un léger précipité dans la dissolution concentrée, qui disparaît entièrement ou presque entièrement dans l'eau.

L'acide sulfurique très faible se comporte comme ces sulfates.

49. L'acide dont je viens de parler est le même que celui que MM. Vogel et Braconnot ont obtenu en traitant le suif par l'acide nitrique; M. Vogel l'a pris pour de l'acide sacholactique. M. Braconnot a fait observer avec raison qu'il en diffère. Cet acide me paraît être d'une nature particulière.

50. Cet extrait évaporé à siccité pèse 0⁸, 1. Si on le redissout dans l'alcool froid et qu'on ajoute de l'eau à la solution, on obtient, 1° une huile, 2° un liquide aqueux.

51. Cette huile est encore liquide à o; elle tache le papier de tournesol sec, sans le rougir, comme le ferait l'huile d'olive; mais si on mouille le papier, sur-le-champ il passe au rouge. Elle a l'odeur du succin empyreumatique. Sa solution alcoolique est précipitée par l'eau, cependant elle paraît se dissoudre dans une grande proportion d'eau bouillante. Elle est soluble dans la potasse ; elle forme avec la chaux et la baryte des combinaisons insolubles dans l'eau, qui sont analogues aux oléates.

52. Il contient les mêmes matières que l'extrait A.

§ V. Siége.

53. Il existe dans les savons de graisses de mouton, de bœuf et de porc.

§ VI. Préparation.

54. Voyez le livre III, chapitre Iª.

B. Extrait alcoolique.

1º Huile.

2º Liquide aqueux.

§ VII. Nomenclature.

55. Le nom de stéarique est dérivé de στέαρ, suif. Je lui ai donné ce nom parce que cet acide est le produit caractéristique de la saponification du suif.

§ VIII. Histoire.

56. Je le décrivis en 1816; je lui donnai le nom d'acide margareux en 1820, après que j'en eus fait l'analyse. (Voyez les observations qui terminent le chapitre de l'acide margarique.)

DEUXIÈME SECTION.

DES STÉABATES.

ARTICLE PREMIER.

Stéarate de potasse.

Préparation.

57. On fait chauffer dans une capsule 2 parties d'acide stéarique avec 2 parties de potasse à l'alcool, dissoutes dans 20 parties d'eau. Quand la combinaison est opérée, on retire les matières du feu; par le refroidissement le stéarate, sous forme de grumeaux, se sépare d'une eau-mère qui ne contient que de l'eau et la potasse en excès. On soumet à la presse le stéarate, après l'avoir en-

fermé entre des papiers-joseph, puis on le fait dissoudre dans 15 à 20 fois son poids d'alcool d'une densité de 08,821. Par le refroidissement, on obtient le sel cristallisé ; on le jette sur un filtre privé de sous-carbonate de chaux par l'acide hydrochlorique, où on le lave avec de l'alcool froid. Si on craignait qu'il ne retînt un excès d'alcali, il faudrait le dissoudre de nouveau dans l'alcool.

58. 18 traité par l'acide hydrochlorique a donné Composition. o^s,86 d'acide hydraté qui représentent o^s,8308 d'acide sec, et o^s,237 de chlorure de potassium, qui représentent og, 1499 de potasse, donc,

Acide. . . 100

Potasse. . 18 qui contiennent 3,051 d'oxygène.

59. Le stéarate de potasse est en petites paillettes ou en larges écailles très brillantes, absolument incolores : il est doux au toucher ; il a une saveur légèrement alcaline.

60. Si on fait dissoudre du stéarate dans de l'alcool d'une densité de 0,794, bouillant, et qu'on fasse ensuite concentrer la dissolution par l'ébullition jusqu'au moment où elle commence à déposer du sel, on la trouve alors formée de 100 parties d'alcool et de 15 parties de stéarate. (Voyez, pour la manière d'opérer, la note de la page 44.)

61. 1 partie de stéarate de potasse est dissoute, à la température de 66°, dans 10 parties d'alcool d'une densité de 0,821. La solution commence à se

Action de

l'alcool.

Propriétés.

LIV. II, CHAP. I.

troubler à 55° : à 38° la liqueur est prise en masse.

62. 100 parties d'alcool à 10° dissolvent 0,432 de partie de stéarate.

Action de l'éther sulfurique d'une densité de 0,728. 63. 100 parties de cet éther, chauffées jusqu'à bouillir, sur 1 partie de stéarate, ne laissent précipiter que quelques flocons par le refroidissement. La liqueur refroidie contient pour 100 parties d'éther 0,16 de partie d'acide stéarique, tenant un atome de bistéarate de potasse; d'où il suit que l'éther décompose une partie du stéarate de potasse.

Action de Peau. 64. 0^{\$,20} de stéarate de potasse, placés dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à 12°, en ont absorbé, au bout de 6 jours, 0^{\$,02}. Le sel, exposé de nouveau pendant 24 heures dans la même atmosphère, n'augmente pas sensiblement de poids.

65. 1 partie de stéarate et 10 parties d'eau forment, à la température ordinaire, un mucilage opaque qui, à 99°, se liquéfie : par le refroidissement, on obtient un mucilage nacré.

66. 1 partie de stéarate, chauffée dans 25 parties d'eau, s'y dissout complétement. La solution est non seulement parfaitement limpide à 100°, mais encore à 92°. On peut la filtrer. Par le refroidissement, elle se prend en masse nacrée visqueuse. Le stéarate serait encore dissous par une proportion d'eau beaucoup plus grande.

67. Si on fait dissoudre 1 partie de stéarate de potasse dans 100 parties d'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, une matière solide, qui est

STEARATES.

représentée par du stéarate et du bistéarate de potasse, et une eau qui retient un peu plus du quart de la potasse du stéarate mis en expérience.

68. Si on fait dissoudre 1 partie de stéarate dans 20 parties d'eau bouillante, et si on mêle la solution avec 1000 parties d'eau également bouillante, il se forme, par le refroidissement, un dépôt qui paraît nacré quand il est suspendu dans le liquide, mais qui ne l'est plus quand on l'a recueilli sur un filtre. La liqueur d'où il s'est précipité retient de la potasse, et une trace presque insensible d'acide stéarique. Ce dépôt est fusible à une température plus élevée que 100°. Il est formé de 100 parties d'acide et de 9,2 parties de potasse'.

69. Une solution de 1 partie de stéarate dans 20 parties d'eau bouillante, mêlée avec 5000 parties d'eau froide, donne un dépôt nacré qui a sensiblement la même composition que le précédent².

70. Une solution de 1 partie de stéarate dans l'alcool, mêlée avec 5000 parties d'eau froide, donne un dépôt qui paraît nacré tant qu'il est suspendu dans la liqueur où il s'est produit, mais qui n'a plus cet aspect quand on l'a recueilli sur un filtre. Ce dépôt a donné une proportion un peu plus forte

¹ Car 0^g, 500 ont donné, acide hydraté 0^g, 462; chlorure de potassium 0^g, 065 qui représentent 0^g, 0411 de potasse.

² Car o^g, 500 de ce dépôt ont donné o^g, 463 d'acide hydraté et o^g, 065 de chlorure de potassium. de potasse que le précédent; pour 100 d'acide on a eu 9,63 de potasse ¹.

71. 1 partie de stéarate de potasse cristallisé, mais dans un grand état de division, mise avec 5000 parties d'eau, ne se gonfle point; elle cède à ce liquide la moitié de son alcali. Dans une expérience faite comparativement avec les deux précédentes, où le stéarate était resté pendant 10 jours en contact avec l'eau, le dépôt était sensiblement nacré; il contenait pour 100 d'acide 9,7 ° de potasse. Il n'est pas douteux que, si le contact des matières eût été prolongé, le stéarate eût perdu au moins la moitié de son alcali.

72. D'après ce qui précède, on voit : 1° que l'alcool qui dissout et la potasse et l'acide stéarique dissout le stéarate de potasse sans l'altérer notablement ; 2° que l'éther, qui dissout mieux l'acide stéarique que la potasse, change la composition du stéarate de potasse, et dissout proportionnellement plus d'acide que de base ; 3° que l'eau, qui ne dissout pas l'acide stéarique, ne peut dissoudre le stéarate de potasse qu'à l'aide d'une température élevée, et qu'à froid, si elle est en petite quantité, elle forme avec ce sel un mucilage épais, tandis

¹ Car o^g,500 ont donné o^g,462 d'acide hydraté et o^g,068 de chlorure de potassium.

² Car o^g, 500 ont donné o^g, 464 d'acide hydraté et o^g, 070 de chlorure.

STÉARATES.

que si sa proportion est suffisante, elle le réduit en potasse qui se dissout, et en bistéarate qui ne se dissout pas; et ce qu'il y a de remarquable, c'est que, dans cette dernière circonstance, il ne se forme pas de mucilage.

75. On a mis o^g,5 de stéarate de potasse dans une cloche avec 2^{ce},5 d'alcool d'une densité de 0,821; on a fini de remplir le vaisseau avec du mercure, puis on l'a renversé dans un bain de ce métal, et on y a fait passer 4^{ce} d'oxygène; on a exposé l'appareil entre deux fourneaux. Les fourneaux ont été allumés tous les jours, et cela pendant cinq heures chaque jour; la température du mercure était de 55 à 65^c. Après un mois l'absorption était nulle, le gaz oxygène s'est trouvé aussi pur qu'avant l'expérience, et l'acide stéarique n'avait point éprouvé de changement dans sa fusibilité et ses propriétés physiques.

74. Une expérience analogue dans laquelle o^{\$},5 de stéarate et 2^{cc} d'eau ont été exposés au contact de 4^{cc} d'oxygène, absolument dans les mêmes circonstances que les matières précédentes, a donné le même résultat. On a cru cependant observer une absorption de 0^{cc},1.

75. L'acide stéarique décompose à chaud le souscarbonate de potasse. Pour rendre la décomposition sensible, on fait passer dans un tube plein de mercure 1 partie d'acide stéarique et 8 à 10 parties d'eau tenant ½ partie de sous-carbonate

Action de l'acide stéarique sur le sous-carbonate de potasse.

Action du gaz oxygène sur le stéarate de potasse.

LIV. II, CHAP. I.

de potasse en dissolution. On chauffe les matières avec un fer rouge jusqu'à l'ébullition. Après le refroidissement, on trouve un résidu gazeux qui est de l'acide carbonique pur. Si on répète l'expérience dans une petite fiole munie d'un tube à gaz, on observe que l'acide stéarique est dissous avant qu'il y ait aucun dégagement d'acide carbonique, et que ce dégagement n'a lieu qu'à l'époque où la liqueur bout. Il se produit d'abord du stéarate et très vraisemblablement du carbonate neutre', qui donne de l'acide carbonique lorsque la température est plus élevée. La combinaison produite entre l'acide stéarique et la potasse est du stéarate neutre; en ajoutant de l'eau aux matières et en les faisant chauffer, on obtient une dissolution parfaitement limpide. Cette dissolution, mêlée à de l'eau et refroidie, donne un bistéarate formé d'acide 100 et de potasse 8,22 °. La liqueur d'où il s'est déposé, filtrée plusieurs fois, ne contient que des traces d'aarate at a" d can ont cle cide stéarique.

¹ On peut admettre aussi qu'il se forme d'abord une combinaison triple entre les deux acides et la potasse, laquelle perd son acide carbonique à la température de 100 et quelques degrés.

CONSTRUCTED TO THE TALLET CONTROLOGY OF THE CONTROL OF THE

² 0⁸,5 de ce bistéarate, ont donné 0⁵,47 d'acide stéarique hydraté et 0⁵,059 de chlorure de potassium, qui représentent 0⁸,0373 de potasse.

ARTICLE II.

Du bistéarate de potasse.

tics d'outravec p-martie ale

76. On fait dissoudre 1 partie de stéarate de po- Préparation. tasse dans une quantité suffisante d'eau bouillante; on verse cette solution dans 1000 parties d'eau froide : il se forme un dépôt de bistéarate de potasse; on le recueille sur un filtre, on le fait sécher à l'air, puis on le dissout dans l'alcool bouillant : par le refroidissement, on obtient le bistéarate de potasse cristallisé.

77. 08,400 de bistéarate de potasse donnent Composition. os, 373 d'acide hydraté, qui représentent os, 3603 d'acide sec, et og, 051 de chlorure de potassium, qui représentent o^g,0323 de potasse.

Acide. . 3603 . . 100 abiupil of bunn 9 .58 Potasse. 323 . . 8,97 qui contiennent 1,52 d'oxygène.

78. Lorsqu'on chauffe le bistéarate de potasse avec du massicot, on obtient de l'eau. Le stéarate neutre dans la même circonstance n'en laisse pas dégager.

79. Le bistéarate de potasse est en petites écailles d'un éclat argentin, inodores, douces au toucher.

80. Chauffé à 100°, il ne se fond pas.

81. 1 partie de bistéarate de potasse mise dans 1000 parties d'eau froide ne paraît pas éprouver d'action ; cependant , si on examine l'eau après un mois de contact, on y trouve un peu de potasse

Action de l'eau.

Propriétés.

LIV. II, CHAP. I.

et une trace presque insensible d'acide stéarique.

82. L'eau chaude a une action très marquée sur ce sel. Que l'on chauffe jusqu'à faire bouillir 1000 parties d'eau avec 1 partie de bistéarate de potasse, et qu'on retire le liquide du feu après quelques minutes d'ébullition, la liqueur sera laiteuse, mucilagineuse; il sera impossible de lire à travers une couche de 0^m,03 des caractères de 0^m,007 de longueur; la liqueur perdra de son opacité jusqu'à la température de 75 à 72°, alors elle sera presque demi-transparente, et l'on pourra lire au travers; elle aura perdu de sa viscosité; à 67°, elle déposera quelques flocons; à 59°, elle commencera à déposer une matière nacrée qui augmentera jusqu'à la température de 26° ¹; alors la liqueur sera trouble, mais pas autant qu'elle l'était à 100°.

85. Quand le liquide est le plus opaque, c'est-àdire quand il est bouillant, il contient l'acide stéarique dans deux états : 1° une portion est dissoute à l'état de stéarate neutre ; 2° une autre portion est simplement tenue en suspension par l'eau et le stéarate neutre ; car si l'on passe le liquide bouillant dans un double filtre de papier , on obtient, 1° une solution de stéarate neutre, qui par le refroidisse-

¹ Le bistéarate qui a servi à faire l'expérience précédente avait été obtenu en versant dans quinze litres d'eau froide 5^g de stéarate de potasse dissous dans 20^g d'eau bouillante, et n'avait pas été repris par l'alcool.

STÉARATES.

ment dépose du bistéarate; 2° un surstéarate qui contient plus d'acide que le bistéarate soumis à l'expérience. Il est évident que si on attend pour filtrer la liqueur qu'elle soit entièrement refroidie, ou plutôt que le stéarate qu'elle tient en solution soit réduit en potasse et en bistéarate, on aura un *dépôt* formé, 1° de ce bistéarate ; 2° d'un surstéarate plus acide que celui qui a été soumis à l'expérience.

84. Un dépôt semblable au précédent (qui avait été obtenu de 3^s de bistéarate de potasse¹ bouilli dans trois litres d'eau, et recueilli sur un filtre privé de sous-carbonate de chaux, après l'entier refroidissement de la liqueur) était parfaitement liquide à 100° et se figeait de 75 à 71°; il était formé d'acide 100, potasse 6,18 2. Si l'on suppose, 1º que le bistéarate de potasse est formé de 1 proportion de potasse et de 2 proportions d'acide ; 2° que, par l'action de l'eau bouillante, ½ proportion de potasse est dissoute avec ½ proportion d'acide, tandis qu'il reste un résidu formé de ½ proportion de potasse et de 1 ½ proportion d'acide ; il s'ensuivra qu'en filtrant la liqueur, après son entier refroidissement, il ne restera que ¼ proportion de potasse en dissolution, parce que l'autre 1/4 se sera déposé avec la 1/2

Voyez la note de la page 40.

² 0^g,400 ont donné, 1° 0^g,382 d'acide hydraté, qui représentent 0^g,369 d'acide sec; 2° 0^g,036 de chlorure de potassium, qui représentent 0^g,0228 de potasse.

proportion d'acide dissous, à l'état de bistéarate : conséquemment le dépôt sera formé de 2 proportions d'acide stéarique et de ³/₄ de proportion de potasse; ce qui donne le rapport de 100 d'acide à 6,75 de potasse, au lieu de celui de 100 à 6,18 trouvé par l'expérience.

85. Lorsqu'on a fait bouillir le dépôt (84) dans 1000 fois son poids d'eau, il s'est fondu en une matière d'aspect huileux. Par le refroidissement, cette matière s'est figée, et peu à peu elle est devenue blanche et s'est gonflée en absorbant de l'eau. Le liquide est devenu très trouble, parce qu'une multitude de petits globules de la même matière qui étaient disséminés dans son sein ont absorbé de l'eau. Le liquide filtré contenait une quantité très sensible de potasse ; aussi la matière d'aspect huileux a-t-elle donné à l'analyse moins de potasse que le surstéarate qui a été soumis une seule fois à l'action de l'eau bouillante. La matière d'aspect huileux étant formée d'acide 100, et de potasse 4,47 ', la proportion de cet alcali est sensiblement le 1/4 de celle qui constitue le stéarate neutre; et on peut, d'après cela, considérer la matière d'aspect huileux comme un quadrostéarate de potasse.

86. Lorsqu'on a fait bouillir le dépôt (84) dans

¹ 0^g,210 ont donné, 1° 0^g,205 d'acide hydraté, qui représentent 0^g,198 d'acide sec; 2° 0^g,014 de chlorure de potassium, qui représentent 0^g,00886 de potasse.

l'alcool, il s'y est dissous, et par le refroidissement la solution a déposé de véritable bistéarate de potasse, formé d'acide 100, potasse 9,31; ce sel était sous la forme de petites paillettes douées de l'éclat argentin le plus vif. L'alcool refroidi retenait en dissolution de l'acide stéarique et un peu de bistéarate de potasse. L'ayant fait concentrer de nouveau, j'ai obtenu un dépôt de bistéarate et une liqueur qui, ayant été filtrée, puis mêlée à l'eau et chauffée, s'est recouverte d'un acide stéarique qui contenait si peu de potasse que os,200 traités par l'acide hydrochlorique n'ont pas perdu de leur poids ; et que l'acide évaporé a laissé une trace de matière qui n'était pas sensible à une balance qui accusait o^g,001; quoiqu'il contînt si peu de potasse, j'ai cru observer que celle-ci lui donnait la propriété d'imbiber l'eau.

87. On voit donc que l'eau bouillante en réagissant sur le bistéarate de potasse, en sépare une portion d'alcali, et que le résidu indissous forme avec l'alcool bouillant une solution qui se réduit par le refroidissement en bistéarate de potasse qui cristallise, et en acide stéarique qui reste dans l'alcool avec une portion de bistéarate. Les forces qui agissent dans ce cas sont la force de solidité du

¹ 0^g,300 ont donné, 1° 0^g,280 d'acide hydraté, qui représentent 0^g,270 d'acide sec; 2° 0^g,040 de chlorure de potassium, qui représentent 0^g,0253 de potasse.

LIV. II, CHAP. I.

bistéarate d'une part, et d'une autre part l'affinité de l'alcool pour l'acide stéarique.

Action de l'alcool. 44

88. 100 parties d'alcool bouillant d'une densité de 0,794 dissolvent 27 parties de bistéarate '.

100 parties d'alcool d'une densité de 0,794 qui ont été chauffées sur du bistéarate, en retiennent à la température de 24°, 0,36 de partie en dissolution. Il m'a paru que la matière qui reste en dissolution contient une proportion d'acide stéarique un peu plus forte que celle du précipité. Si je ne me suis pas trompé, l'alcool aurait une tendance analogue à celle de l'éther pour séparer de l'acide du bistéarate, mais cette tendance serait beaucoup plus faible.

89. La solution alcoolique de bistéarate de potasse n'a pas d'action sur l'hématine. Cela prouve que la potasse est plus fortement attirée par l'acide stéarique que par le principe colorant.

¹ Cette détermination a été faite de la manière suivante : on a introduit 27 parties de bistéarate dans une petite poire de verre; on a versé dessus de l'alcool; on a fait bouillir, tout a été dissous. On a continué de faire bouillir jusqu'au moment où l'on a aperçu que le bistéarate commençait à se déposer; alors on a mis la poire de verre dans une balance; quand elle a été mise en équilibre, on l'a vidée et séchée; pour rétablir l'équilibre il a fallu mettre 127 parties du côté de la poire. La solubilité du stéarate de potasse dans l'alcool d'une densité de 0,794, a été déterminée de la même manière; on a observé que, quoique moins soluble que le bistéarate dans l'alcool bouillant, il est plus tôt dissous que ce dernier.

STEARATES.

90. Quand on mêle une solution alcoolique de bistéarate de potasse avec de l'eau, il se fait un précipité nacré abondant qui contient moins de potasse que le bistéarate, et l'on trouve dans l'eau, de la potasse avec une très faible quantité d'acide stéarique. Cette décomposition explique pourquoi l'hématine qu'on a mêlée avec une solution alcoolique de bistéarate et qui n'en a éprouvé aucune action sensible, passe au pourpre dès qu'on ajoute une certaine quantité d'eau à la liqueur. - Dans une expérience que j'ai faite, 1 partie de bistéarate dissoute dans l'alcool bouillant ayant été mise ensuite avec 1754 parties d'eau a donné un précipité formé d'acide stéarique 100 et de potasse 6,9; c'est-àdire que ce précipité était analogue au dépôt (84). En le traitant par l'alcool bouillant, on a obtenu par le refroidissement du bistéarate de potasse.

91. Dans le mélange d'une solution alcoolique de bistéarate de potasse avec l'eau, l'affinité de celleci pour l'alcool et pour la potasse d'une part, et d'une autre part l'insolubilité de l'acide stéarique dans l'alcool très aqueux, opèrent dans le bistéarate une décomposition analogue à celle que le même sel éprouve de la part de l'eau bouillante.

92. L'éther sulfurique bouillant enlève au bistéarate de potasse une quantité notable d'acide, et cela doit être, puisque nous avons démontré qu'il en sépare du stéarate neutre.

Action de l'éther sulfurique.

93. Si on fait bouillir 08,700 de bistéarate dans 208

d'éther, tout le sel ne sera pas dissous. La liqueur retiendra, après avoir été abandonnée 24 heures à elle-même, pour 20^g d'éther 0^g,088 d'acide stéarique, lequel incinéré ne laissera pas 0^g,001 de potasse.

94. L'expérience suivante m'a convaincu que l'éther peut convertir le bistéarate de potasse en stéarate soluble dans l'eau bouillante et en acide stéarique.

On a pris 0^s,100 de bistéarate, on l'a traité, 1° par 52 centimètres cubes d'éther bouillant qui

n'était point acide,

- 2° 32 idem,
- 3° 52 idem,
- 4° 42 idem.

Chaque lavage n'a été filtré que douze heures après avoir été retiré du feu.

Les trois premiers réunis et évaporés ont laissé un résidu pesant 0^g,052 qui avait la même fusibilité que l'acide stéarique, et dont 0^g,040 incinérés laissaient une trace de cendre jaunâtre alcaline qui était absolument insensible à une balance qui trébuchait sous la charge de 0^g,001.

Le quatrième lavage évaporé a laissé à peine 0^g,001 de résidu.

La matière indissoute par l'éther froid était nacrée, et entièrement soluble dans l'eau bouillante; c'était donc du *stéarate neutre*, ou plutôt un *stéarate alcalin*, puisque nous savons que l'éther enlève de l'acide au stéarate neutre.

STÉARATES.

95. L'acide stéarique mis dans l'extrait aqueux de tournesol concentré n'a aucune action à froid, mais à chaud l'acide s'unit à l'alcali de l'extrait, et la couleur bleue de ce dernier passe au rouge. Si l'extrait concentré est en excès, pour que l'acide puisse absorber tout l'alcali auquel il est capable de s'unir dans la circonstance dont je parle, on obtiendra une matière indissoute et un liquide aqueux coloré en bleu. Qu'on sépare celui-ci, qu'on presse la matière indissoute entre des papiers joseph, qu'on la laisse sécher, qu'on la dissolve dans l'alcool bouillant d'une densité de 0,800, et qu'on filtre la solution encore chaude, il restera sur le papier un peu d'extrait bleu, et la solution laissera déposer par le refroidissement du stéarate de potasse neutre cristallisé. L'acide stéarique a donc assez d'énergie pour enlever au tournesol aqueux concentré tout l'alcali nécessaire à sa neutralisation.

96. Si, au lieu d'employer de l'extrait coloré concentré, on se servait d'extrait très étendu d'eau, celui-ci serait également rougi; mais par le refroidissement l'on obtiendrait, non pas du stéarate neutre, mais du bistéarate, parce que le stéarate, qui peut exister dans une grande proportion d'eau bouillante, se réduit à la température ordinaire en potasse et en bistéarate.

97. Les expériences suivantes sont extrêmement propres à démontrer, 1° l'action de l'acide stéarique sur le tournesol, 2° l'action de l'eau froide pour Action de l'acide stéarique sur le tournesol.

LIV. II, CHAP. I.

réduire le stéarate neutre de potasse en bistéarate qu'elle ne dissout pas, et en potasse qu'elle retient en dissolution. Que l'on dissolve du bistéarate de potasse dans de l'alcool faible, et qu'on verse goutte à goutte dans la solution de l'extrait aqueux du tournesol, celui-ci passera au rouge, parce qu'il cédera son alcali au bistéarate, qui deviendra stéarate neutre; que l'on ajoute de l'eau froide au liquide rouge, celui-ci repassera au bleu, et il se déposera du bistéarate de potasse en petites paillettes.

98. Pour que la solution alcoolique de bistéarate rougisse le tournesol, il est nécessaire que l'alcool qui sert de dissolvant soit faible; car s'il était concentré le tournesol ne serait point rougi. En voici la preuve.

Si l'on fait chauffer o[§],02 de bistéarate de potasse dans 5[§] d'alcool d'une densité de o[§],792, on obtient une solution qui ne rougit pas o[§],20 d'extrait aqueux de tournesol ¹, qu'on y ajoute goutte à goutte, lors même qu'on porte la liqueur à l'ébullition. Que l'on verse 5[§] d'eau dans la solution, il ne se produira pas de précipité, mais le tournesol passera au rouge. Pour rendre l'expérience plus frappante, il est bon de colorer l'eau en bleu par du tournesol, afin d'éloigner l'idée

¹ L'extrait que j'ai employé contenait

STÉARATES.

que l'effet produit tiendrait à de l'acide contenu dans l'eau. Enfin, si on ajoute 10^s d'eau à la liqueur rouge, il se précipite du bistéarate de potasse, et le tournesol repasse au bleu. De ces faits on peut conclure que la proportion de l'acide stéarique, qui dans le bistéarate de potasse se trouve en excès à la neutralisation de la base, est plus fortement attirée par le stéarate de potasse qu'elle ne l'est par la potasse du tournesol, lorsque le bistéarate est dissous dans l'alcool concentré ; tandis que le contraire a lieu lorsque le bistéarate est dissous dans un alcool faible, par exemple, dans celui dont la densité est de 0,914.

99. Les causes des effets dont je viens de parler sont: 1° la force de solidité de l'extrait de tournesol, ou plutôt son insolubilité dans l'alcool absolu'; cette force, ajoutant à la stabilité de la combinaison du principe colorant avec l'alcali, est évidemment opposée à l'action que la seconde proportion de l'acide du bistéarate tend à exercer sur l'alcali du tournesol; 2° l'affinité de la seconde proportion de l'acide stéarique pour le stéarate de potasse, auquel

¹ Cette insolubilité est démontrée par l'expérience suivante : si on ajoute un peu d'extrait aqueux de tournesol au bistéarate de potasse dissous dans l'alcool absolu, il se produit un précipité bleu, et si on filtre, la liqueur passe incolore. Ce résultat a lieu lors même que les liquides qu'on mêle sont chauds.

LIV. II, CHAP. I.

elle est unie dans le bistéarate; car, pour que le tournesol soit rougi, il faut que cette proportion d'acide quitte le stéarate neutre pour se porter sur l'alcali du principe colorant. La preuve que cette affinité a de l'influence, c'est que si l'on dissout os, o2 d'acide stéarique dans 5s d'alcool d'une densité de 08,792, et que l'on y ajoute goutte à goutte o^g, 20 d'extrait aqueux de tournesol, sur-le-champ la liqueur passe au rouge pourpre ; si l'on filtre la liqueur après l'avoir fait bouillir, elle passe colorée en rouge, et il reste sur le papier des flocons d'un rouge foncé.

ARTICLE III.

Du stéarate de soude.

Préparation. 100. On fait chauffer dans une capsule de porcelaine 20 parties d'acide stéarique avec 300 parties d'eau tenant 13 parties de soude en dissolution. L'union de l'acide avec l'alcali a lieu ; et la combinaison, sous la forme d'une masse grumelée, se sépare d'un liquide alcalin qui ne retient pas d'acide en dissolution.

> On sépare le stéarate de l'eau-mère, on le fait égoutter, on le soumet à la presse entre des papiers; on le fait sécher au soleil, et on le fait dissoudre dans 25 fois son poids d'alcool bouillant, afin d'en séparer un peu de soude carbonatée. Par le refroi-

dissement, la liqueur filtrée se prend en masse, et peu à peu le stéarate passe de l'état gélatineux à celui de petits cristaux brillants. On les jette sur un filtre, on les lave avec de l'alcool froid : enfin on les fait sécher.

101. 08,500 décomposés par l'acide hydrochlo- Composition rique, ont donné og,461 d'acide stéarique hydraté et o⁸,103 de chlorure de sodium, qui représentent os, 0549 de soude, donc

Acide. . 4451 . 89,02 . 100 Soude. . 549 . 10,98 . 12,33 qui contienn. 3, 154 d'oxyg.

102. Il est sous forme de cristaux brillants ou en plaques demi-transparentes, qui sont insipides d'abord et qui ont ensuite un goût alcalin. Il est fusible.

103. 1 partie de stéarate de soude se dissout dans 20 parties d'alcool d'une densité de 0,821. La solution se trouble, de 71° à 69°; elle se prend en gelée qui peu à peu se contracte et finit par se réduire en petits cristaux extrêmement brillants. (Voyez le n° tableau à la fin du m° chap. de ce livre.)

104. 100 parties de solution alcoolique saturée à 10° ne contiennent que 0,2 de partie de margarate, conséquemment 100 d'alcool ne peuvent dissoudre que 0,2004.

105. L'éther sulfurique bouillant en sépare un peu d'acide stéarique, lequel retient une trace de soude. Lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition 100 parties sité de 0,728.

4.

Action de l'éther sulfurique.

Propriétés physiques.

Action de l'alcool.

LIV. II, CHAP. I.

d'éther avec 1 partie de stéarate de soude, on obtient par le refroidissement de la liqueur un léger dépôt. La liqueur refroidie à 12° ne retient en dissolution pour 100 d'éther que 0,15 d'acide stéarique.

Action de l'eau. 106. 1 partie de stéarate de soude demi-transparent, mise en macération dans 600 parties d'eau à 12° pendant huit jours, n'éprouve aucun changement dans son aspect. Après quinze jours, le stéarate a perdu de sa transparence en absorbant de l'eau. Le liquide évaporé laisse une trace d'alcali.

107. 1 partie de stéarate et 10 parties d'eau, chauffées à 90°, forment un liquide épais presque transparent qui à 62° est en masse blanche solide. En ajoutant à cette masse 40 parties d'eau et en faisant chauffer, tout est dissous, même au-dessous de 100°. La solution peut être filtrée. Si alors on la reçoit dans 2000 parties d'eau, on obtient par le refroidissement du bistéarate de soude nacré. La soude séparée de l'acide stéarique est retenue par l'eau; celle-ci ne contient qu'une trace d'acide absolument insensible à la balance.

108. 0^g,200 de stéarate de soude, mis à 12° dans une atmosphère saturée d'eau, ont absorbé, après six jours, 0^g,015 d'eau. Une nouvelle exposition de vingt-quatre heures n'augmente pas sensiblement le poids du stéarate.

STÉARATES.

ARTICLE IV.

Du bistéarate de soude.

109. On l'obtient en faisant dissoudre 1 partie Préparation. de stéarate de soude dans 2000 à 3000 parties d'eau chaude, en filtrant la liqueur refroidie, lavant le dépôt, le faisant sécher, puis le traitant par l'alcool chaud. La solution refroidie laisse déposer du bistéarate, qu'on recueille sur un filtre, et qu'on fait ensuite sécher au soleil.

110. 0^g,500 ont donné 0^g,488 d'acide hydraté et Composition 0^g,532 de chlorure de sodium qui représentent 0^g,2835 de soude, donc le sel est formé de

Acide. . 471,65 . . 94,33 . . 100 Soude. . 28,35 . . 5,67 . . 6,01

111. Il est plus fusible que le stéarate ; il est Propriétés. blanc, insipide, inodore.

112. Il est insoluble dans l'eau.

113. Il est très soluble dans l'alcool, la solution rougit le tournesol, et la liqueur repasse au bleu, quand on y ajoute de l'eau.

ARTICLE V.

Du stéarate de baryte.

114. On fait bouillir de l'eau de baryte dans un Préparation. ballon; on la filtre encore chaude dans un matras à

LIV. II, CHAP. I.

long col, contenant de l'acide stéarique et un peu d'eau bouillante. En opérant ainsi, on évite le contact de l'acide carbonique de l'air. On fait bouillir les matières pendant deux heures; on ferme le matras, et quand il est un peu refroidi, on décante l'eau de baryte qui est en excès à la combinaison; on lave le stéarate à l'eau bouillante; puis on le traite par l'alcool chaud pour enlever l'acide qui pourrait être en excès.

Composition

115. 1^s brûlé dans un creuset a laissé une quantité de baryte qui a produit 0,34 de sulfate; conséquemment:

Acide. . 77,69 . 100 Baryte. . 22,31 . 28,72 qui contienn. 3,001 d'oxygène.

Propriétés.

116. Il est en poudre blanche, insipide, inodore, fusible au feu.

ARTICLE VI.

Du stéarate de strontiane.

Préparation. Composition 117. On le prépare comme le précédent.
118. 1^g brûlé dans un creuset a laissé une quantité de strontiane représentée par 0^g, 29 de sulfate, donc

Acide. . . 83,655 . 100 Strontiane. 16,345 . 19,54 qui contienn. 3,0189 d'oxyg.

119. Ses propriétés sont analogues à celles du précédent.

ARTICLE VII.

Du stéarate de chaux.

120. On le prépare en mêlant deux solutions Préparation. bouillantes d'hydrochlorate de chaux et de stéarate de potasse. Le précipité doit être lavé jusqu'à ce que le lavage ne précipite plus par le nitrate d'argent et l'oxalate d'ammoniaque.

121. 18 incinéré a laissé une quantité de base re- Composition présentée par 0^g, 24 de sulfate de chaux.

Acide. . 90,033 . 100 Chaux. 9,967 . 11,06 qui contiennent 3,107 d'oxygène.

122. Ses propriétés sont analogues à celles du margarate de barvte.

ARTICLE VIII.

Du stéarate de plomb.

123. On le prépare en mêlant deux solutions Préparation. aqueuses, bouillantes, de nitrate de plomb et de stéarate de potasse; le précipité doit être lavé jusqu'à ce que l'eau ne se colore plus par l'acide hydrosulfurique : on le fait ensuite sécher au soleil. Il est blanc, fusible, inodore.

124. 18 incinéré donne 08,295 de massicot; donc Composition

Acide. . 70,5 . 100 Oxyde. . 29,5 . 41,84 qui contiennent 3 d'oxygène.

LIV. II, CHAP. I.

ARTICLE IX.

Du sous-stéarate de plomb.

Préparation.

125. On le prépare avec les mêmes précautions que le stéarate de baryte, avec cette seule différence qu'au lieu d'eau de baryte, on fait usage de sousacétate de plomb dissous dans l'eau.

Propriétés.

126. Il est incolore, très fusible; quand il a été fondu, il est transparent et susceptible d'être pulvérisé par trituration.

Composition

127. Il est formé de

128. Si on prépare ce sel avec un sous-acétate de plomb qui contient du cuivre, le sous-stéarate de plomb en contient et la proportion de la base est plus faible.

ARTICLE X.

Du stéarate d'ammoniaque.

Préparation et composition. 129. On met dans une cloche de verre étroite et courbée au sommet, 0^g, 25 d'acide stéarique hydraté; on le fait fondre, et lorsqu'il est figé, on remplit la cloche de mercure, on la renverse dans un bain de ce métal, et on y fait passer un volume de gaz ammoniaque, tel qu'à 0^m,760 de pression et à zéro il

STEARATES.

occuperait 26 centimètres cubes. On chauffe l'acide pour le liquéfier seulement, puis on abandonne les matières à elles-mêmes. L'absorption est d'abord rapide, et elle se continue lors même que l'acide est figé. Quand il n'y a plus d'absorption, l'opération est terminée. A aucune époque de l'opération il ne se manifeste de l'eau. Voici le détail d'une expérience faite avec beaucoup de soin.

Le thermomètre étant à 22° et le baromètre à 0^m,753, on a chauffépendant une minute 0^s,25 d'acide stéarique hydraté avec 30° de gaz ammoniaque qui avait séjourné sur la chaux ; l'absorption était

après	1 h	nei	ure	е.						90	°,3	
	2,	•								9	,7	
	3.									10	,1	
	24.			•						12	,4	
	48.		•		•					14	,0	
	72.			•						16	,5	
	96.			•						18	,0	

A cette dernière époque, les 18^{ce} de gaz, ramenés à 0^s,760 de pression et à zéro, représentaient 16^{ce},48.

L'absorption continua, mais très lentement, pendant encore un mois; après ce temps elle parut terminée, au moins ne fit-elle plus de progrès pendant un second mois. Le gaz non absorbé était de l'ammoniaque pure. Son volume fit connaître que toutes corrections faites, il y avait eu 21°°,00 de gaz absorbé.

LIV. II, CHAP. I, STÉARATES.

D'après ce résultat la composition du stéarate d'ammoniaque sec est

> Acide. 24125 . . . 100 Ammoniaque. . 1612 . . . 6,68

Maintenant si on admet que 48,81 d'ammoniaque est l'équivalent de 117,72 de potasse, et que 18 de potasse neutralisent 100 d'acide stéarique, on trouve que 100 de ce même acide sont neutralisés par 6,54 d'ammoniaque, et que 0⁸,25 de cet acide hydraté absorbent 20^{ce},55 de cet alcali à l'état gazeux.

Propriétés.

58

130. Le stéarate d'ammoniaque est blanc, presque inodore ; il a un goût alcalin ; il peut être sublimé dans le vide ; il y a bien de l'ammoniaque qui est séparée, mais elle finit par être absorbée. Il ne se manifeste pas d'eau.

131. Si on distille le stéarate d'ammoniaque dans une cornue avec le contact de l'air, il y a dégagement d'ammoniaque; il se manifeste de l'eau, et il se sublime un sous-stéarate mêlé d'une huile empyreumatique.

132. Il est soluble dans l'eau chaude¹, au moins dans l'eau ammoniacale. Par le refroidissement la solution dépose un sur-stéarate sous forme de petites écailles brillantes, qui contient probablement deux fois plus d'acide que le stéarate neutre.

¹ Pour le dissoudre il faut le chauffer au milieu de l'eau dans un vase fermé, entièrement rempli de liquide. LIV. II, CHAP. II. ACIDE MARGARIQUE. 59

CHAPITRE II.

DE L'ACIDE MARGARIQUE ET DES MARGARATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE MARGARIQUE.

§ 1. Composition.

133. L'acide margarique hydraté (de graisse humaine), brûlé par l'oxyde brun de cuivre, a donné

Oxygène					11,656
Carbone					76,366
Hydrogène.					11,978

134. Lorsqu'on le chauffe avec le massicot, on obtient de 0^g,500 d'acide 0^g,017 d'eau.

1° L'acide hydraté est formé

Conséquences.

Acide sec. 483 . 96,6 . 100 Eau. . . . 17 . 3,4 . 3,52 qui contienn. 3,129 d'oxyg.

LIV. II, CHAP. II.

2° L'acide margarique sec est formé de

135. 100 parties d'acide sec neutralisent une quantité de base qui contient 3 d'oxygène : conséquemment dans les margarates neutres, l'oxygène de l'acide est à celui de la base sensiblement :: 3 : 1; d'après cela, et en admettant que l'acide est formé en volume de

Oxygène					1
Carbone					11,33
Hydrogène.					21,67

¹ Si on admet que l'eau dégagée est produite aux dépens de l'oxygène du massicot, et aux dépens de l'hydrogène de l'acide, la portion de cet acide qui reste fixée au plomb sera formée de

	en poids,	en vol.
		~~
Oxygène	11,6560 11,7000	
Carbone	76,3360 76,6550	8,56
	11,6006 11,6450	

99,6226.

ACIDE MARGARIQUE.

l'acide margarique sera formé en

	at	tome	s,	11 28.11	poids,				
	0	~	2		1	1			
Oxygène		3		300			9,07		
Carbone		34		2602			78,67		
Hydrogène.	•	65		405,6			12,26		
				3307,6					

§ II. Propriétés physiques de l'acide margarique.

136. Les propriétés physiques de cet acide sont les mêmes que celles de l'acide stéarique, si ce n'est qu'il se fond à 60°, et qu'il cristallise par refroidissement en aiguilles entrelacées, qui sont plus rapprochées que celles de l'acide stéarique et moins brillantes.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'acide soit altéré.

137. L'acide margarique est insoluble dans l'eau, comme l'acide stéarique; il est extrêmement soluble dans l'alcool et dans l'éther; il s'unit aux bases salifiables, et forme des sels qui ont beaucoup d'analogie avec les stéarates. Il rougit le tournesol, et décompose à chaud les sous-carbonates de potasse et de soude.

LIV. II, CHAP. II.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'acide est altéré.

138. L'acide margarique chauffé dans une cornue qu'on a adaptée à un ballon qui communique avec l'air, se fond, exhale une fumée blanche qui se dépose en une matière farineuse dans le col de la cornue. Il bout et dégage une vapeur élastique qui se condense en liquide, puis en solide; il se manifeste en même temps de l'eau qui rougit le tournesol, et une odeur forte due à une huile empyreumatique, et peut-être à un acide volatil; il ne se forme que très peu de gaz et de liquide. Le charbon qui reste est en petite quantité.

139. Dans une expérience où j'ai chauffé 1^s d'acide margarique dans une cornue qui contenait 394^{ce} d'air, le produit solide pesait 0^s,90; il était blanc, nuancé de jaune et de roux; la potasse l'a dissous, excepté 0^s,05 d'une matière grasse rousse, non acide^t. La solution alcaline, outre beaucoup d'acide

¹ Dans une ancienne expérience faite sur 100 parties d'un mélange d'acide margarique et d'acide stéarique fusible à 56°,5, j'ai obtenu 25 parties de matière non acide, qui était insoluble dans l'eau de potasse. Cette matière a été dissoute dans l'alcool bouillant ; par le refroidissement celui-ci a laissé déposer de petits cristaux nacrés, de nature grasse, qui étaient légèrement colorés après avoir été fondus. L'alcool refroidi retenait en dissolution une huile d'un jaune foncé, liquide à 18°.

ACIDE MARGARIQUE.

margarique, contenait une quantité notable de cette dernière matière : le charbon pesait og, 018, mais il n'avait pas été fortement rougi.

DEUXIÈME SECTION.

DES MARGARATES.

ARTICLE 1er.

Du margarate de potasse.

140. (Voyez le 1er tableau à la fin du chap. III de Préparation. ce liv.)

141. 18 traité par l'acide hydrochlorique a donné Composition o^s,8679 d'acide margarique hydraté et o^s,237 de chlorure de potassium, qui représentent o^g, 15 de potasse; donc

Acide. . . 85 . . 100 Potasse. . 15 . . 17,67 qui contienn. 2,997 d'oxyg.

Composition calculée.

Acide. . . 100 Potasse. . 17,81 qui contiennent 3,02 d'oxygène.

142. Il est blanc ; il m'a été impossible de l'obtenir en belles écailles nacrées comme le stéarate de potasse; quelquefois il se précipite de l'alcool bouillant où il est dissous en petites écailles nacrées ;

Propriétés,

LIV. II, CHAP. II.

mais ces écailles, conservées quelque temps dans l'alcool, finissent par perdre leur éclat, phénomène que le stéarate de potasse ne m'a pas présenté.

143. (Voy. le 1er tab. à la fin du ch. III de ce liv.)

144. (Voyez le 1er tableau idem.)

145. (Voyez le 1er tableau idem.)

146. Elle est la même que celle de l'acide stéarique.

ARTICLE II.

Du bimargarate de potasse.

Préparation.

Action de l'eau.

Action de l'alcool.

Action de l'éther.

Action de l'acide mar-

garique sur le sous-carbonate de

potasse.

147. On obtient ce sel en traitant le margarate de potasse neutre par une proportion d'eau convenable.

Composition

Acide. . . 91,935 . . 100 Potasse. . . 8,065 . . 8,70

La composition calculée est

Acide. 100 Potasse. 8,9

Propriétés.

148. Il est en petites écailles nacrées qui n'ont jamais l'éclat argentin du bistéarate.

Action de l'eau. 149. L'eau froide lui enlève des traces d'alcali.

150. 1 partie bouillie dans 75 parties d'eau a cédé à ce liquide $\frac{1}{200}$ de partie formée de potasse et d'une trace d'acide margarique.

Action de l'alcool. 151. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,834 en ont dissous 31,37 de bimargarate à 67° ; 100 par-

ties d'alcool n'en dissolvent que 0⁸,31 à la température de 20°.

152. La solution alcoolique de bimargarate de potasse ajoutée à l'eau cède à ce liquide une quantité notable de potasse, ainsi que le fait le bistéarate. Dans une de mes expériences, la matière précipitée contenait pour 100 d'acide 7,8 potasse; contre une partie de bimargarate on avait employé 340 parties d'eau.

153. Elle est la même que celle de l'acide stéarique.

Action de l'acide margarique sur le tournesol.

ARTICLE III.

Du margarate de soude.

154. (Voyez le 11° tableau qui se trouve à la Préparation. fin du chapitre 111 de ce livre.)

155. 0⁵,265 de margarate de soude parfaite- Composition ment sec décomposé par l'acide hydro-chlorique, ont donné 0⁵,244 d'acide margarique hydraté et 0⁵,055 de chlorure de sodium, qui représentent 0⁵,0293 de soude.

La composition calculée donne

Acide. . 100 Soude . . 11,82 qui contiennent 3,025 d'oxygène.

LIV. II, CHAP. II.

Propriétés.

156. Il est en petites plaques demi-transparentes ; il est insipide d'abord, mais il a ensuite un goût alcalin : exposé à la chaleur, il se fond.

157. 1 partie de margarate de soude mise dans 600 parties d'eau, à la température de 12°, n'a éprouvé aucun changement dans son aspect après une macération de huit jours; après quinze jours il a perdu de sa transparence. L'eau évaporée ne laisse qu'une trace de margarate.

158. 2 grammes de margarate de soude chauffés dans 100 parties d'eau ont été dissous avant que l'eau entrât en ébullition. La solution était parfaitement limpide ; l'ayant étendue dans trois litres d'eau froide, on a obtenu un précipité nacré. Après trois jours on a filtré ; l'eau évaporée a laissé un résidu alcalin qui ne retenait qu'une quantité d'acide margarique inappréciable. Le dépôt nacré était un vrai sur-margarate de soude.

159. Le margarate de soude existe dans tous les savons à base de soude. C'est lui qui produit dans le baume opodeldoch les *végétations* qu'on y remarque lorsque cette matière est exposée à une basse température.

ARTICLE IV.

Bimargarate de soude.

Préparation.

160. On l'a obtenue en dissolvant le margarate neutre dans une grande quantité d'eau chaude; re-

cueillant le dépôt nacré sur un filtre, le séchant, puis le faisant dissoudre dans l'alcool bouillant, le bimargarate précipité a été égoutté sur du papier, puis séché au soleil.

161.0^{\$},223 ont été décomposés par l'acide hydro- Composition chlorique; on a obtenu 0^{\$},217 d'acide margarique hydraté, et 0^{\$},232 de chlorure de sodium qui représentent 0^{\$},01252 de soude.

Acide. . 0,20962 . 100 Soude. . 0,01252 . 5,975 qui cont. 1,528 d'oxyg.

La composition calculée donne

Acide. 100 Soude 5,91

162. Il est plus fusible que le margarate neutre; Propriétés. il est blanc, insipide, inodore;

163. Il ne se dissout pas dans l'eau;

164. Il est très soluble dans l'alcool; la solution rougit la teinture du tournesol, et la liqueur passe au bleu quand on y ajoute de l'eau.

ARTICLE V.

Du margarate de baryte.

165. Elle est la même que celle du stéarate de Préparation. baryte.

166. 08,100 brûlés dans un creuset de platine ont Composition

5.

LIV. II, CHAP. II.

donné une cendre dont la baryte était représentée par 0^s,034 de sulfate; donc

Acide. . 77,69 . . 100 Baryte.. 22,31 . . 28,72 qui contiennent 3,001 d'oxyg.

La composition calculée est

ARTICLE VI.

Du margarate de strontiane.

Préparation. 167. Elle est la même que celle du stéarate de baryte.

Composition

168. 0^g,100 brûlés donnent une cendre dont la strontiane est représentée par 0^g,029 de sulfate.

Acide . . . 83,655 . 100 Strontiane. 16,345 . 19,54 qui contiennent 3,0638 d'oxyg.

La composition calculée donne

Acide. 100 Strontiane 19,56

ARTICLE VII.

Du margarate de chaux.

Preparation. 169. Elle est la même que celle du stéarate de chaux.

MARGARATES.

170. 0^s,100 brûlés laissent une cendre dont la Composition chaux est représentée par 0^s,024 de sulfate.

Acide. . 90,033 . . 100 Chaux. . 9,967 . . 11,07 qui contienn. 3,1095 d'oxyg.

La composition calculée donne

Acide. 100 Chaux. 10,76

ARTICLE VIII.

Du margarate de plomb.

171. Elle est la même que celle du stéarate de Preparation. plomb.

172. 0⁶,9 incinérés dans une capsule de verre Composition donnent 0⁸,265 de massicot.

Acide. . . 635 . 70,55 . 100 Massicot. . 265 . 29,45 . 41,74 qui cont. 2,993 d'oxyg.

La composition calculée donne

ARTICLE IX.

Du sous-margarate de plomb.

175. Il a été préparé comme le sous-stéarate de Préparation. plomb.

LIV. II, CHAP. II.

Composition

174. 15,7 de ce sel brûlés donnent 05,775 de massicot, donc

Acide. . . 925 . 54,41 . 100 Massicot. . 775 . 45,59 . 83,79 qui cont. 6,008 d'oxyg.

La composition calculée donne

ARTICLE X.

Du margarate d'ammoniaque.

Preparation.

175. L'acide margarique hydraté se comporte avec le gaz ammoniaque comme l'acide stéarique, si ce n'est cependant qu'il s'y combine plus lentement; il en absorbe sensiblement le même volume.

176. L'acide margarique s'unit également bien à l'ammoniaque liquide. En chauffant l'acide dans un flacon fermé, entièrement plein d'ammoniaque liquide, on obtient une solution complète si l'ammoniaque est suffisamment étendu; dans le cas contraire il se forme un margarate gélatineux plus ou moins transparent.

Propriétés.

177. Chauffé dans le vide il se comporte comme le stéarate d'ammoniaque.

178. Il se dissout dans l'eau chaude, au moins dans celle qui contient de l'ammoniaque : la solution dépose du sur-margarate nacré par le refroidissement, et il ne reste pas sensiblement d'acide dans la liqueur.

179. Le margarate d'ammoniaque exposé à l'air à 13° (au moins celui qui a été préparé avec l'ammoniaque aqueuse) laisse dégager une portion de son alcali.

Observations sur les acides stéarique et margarique.

180. Le 5 juillet 1813 je fis connaître à l'Institut, sous le nom de margarine, une substance grasse qui possède les propriétés acides. En 1816 je la nommai acide margarique. Je l'avais retirée, dès 1811, d'un savon qui m'avait été remis pour en faire l'analyse. C'est cette analyse qui m'a conduit à entreprendre le travail qui est le sujet de cet ouvrage. En 1816, lorsque je recherchai s'il existe des différences entre les acides des bimargarates de potasse, obtenus au moyen de l'eau des savons des graisses de divers animaux, je trouvai que les acides margariques des graisses d'homme, de porc, de jaguar et d'oie, ont sensiblement les mêmes propriétés physiques, et un degré de fusibilité compris entre le 55° et 56°, 5. J'observai que les acides margariques obtenus des savons des stéarines de mouton et de bœuf, différaient des précédents sous ce dernier rapport, puisqu'ils se figeaient, le premier à 64°,8, le second à 62°. Je ne prononçai point alors si les acides de mouton et de bœuf sont essentiellement distincts des autres.

181. Le 17 juillet 1820, je présentai à l'Institut des analyses de ces acides, desquelles il résultait, 1° que l'acide margarique de mouton contient moins d'oxygène que les acides margariques d'homme et de porc; 2° que dans ces acides le carbone est à l'hydrogène sensiblement dans le même rapport. Ces résultats m'engagèrent à nommer l'acide margarique de mouton, *acide margareux*.

182. Dans ces derniers temps j'ai soumis cet acide à beaucoup d'expériences.

1° J'ai traité absolument de la même manière du bimargarate de potasse de mouton et du bimargarate de potasse d'homme, dont les acides avaient le même degré de fusibilité (ce procédé est détaillé, livre 111, chapitre 1, section 111). J'ai obtenu du premier un acide fusible à 70°; et du second un acide fusible à 60°; et j'ai vu qu'en traitant plusieurs fois ce dernier par l'alcool, je parvenais plutôt à abaisser son degré de fusion qu'à l'élever.

2° Ayant eu quelque raison de penser que les margarates neutres de potasse d'homme et de mouton seraient plus faciles à purifier que leurs bimargarates respectifs, je les ai traités par l'alcool et la cristallisation (ce procédé est détaillé livre III, chapitre 1, section III); et je suis arrivé au même résultat que le précédent. Du margarate de potasse d'homme, dont l'acide était fusible à 60°, ayant subi cinq dissolutions successives dans l'alcool, s'est toujours trouvé fusible à 60°.

MARGARATES.

3° Je n'ai pu réduire une quantité donnée de savon de mouton à base de potasse, seulement à de l'oléate et à du margarate dont l'acide est fusible à 70°; j'ai toujours obtenu une proportion sensible d'un acide fusible de 56 à 60°, qui avait des propriétés analogues à celles de l'acide margarique d'homme, et dont la fusibilité s'abaissait plutôt qu'elle ne s'élevait, quand on le traitait un grand nombre de fois par l'alcool bouillant.

4° Ayant traité de la même manière des savons de graisse de bœuf et de porc à base de potasse, j'en ai obtenu de l'acide fusible à 70° et un acide fusible à 58°, analogue à celui d'homme : ce dernier était plus abondant dans le savon de graisse de porc que dans le savon de graisse de bœuf; et il l'était plus dans ce dernier que dans le savon de graisse de mouton.

183. De ces expériences il suit donc que j'ai obtenu un acide fusible à 70°, et un autre fusible à 60° qu'il m'a été impossible de rendre moins fusible. Ajoutons à ce résultat le suivant, qui fait partie du mémoire présenté en 1816 à l'académie : Ayant saponifié comparativement de la stéarine d'homme fusible à 49°, et de la stéarine de mouton fusible à 43°, la matière grasse du savon de la première stéarine était fusible à 51°, tandis que celle du savon de la seconde était fusible de 54 à 53°; et leurs savons traités par l'eau donnaient des bimargarates, dont l'acide d'homme était fusible à 56°,5, et celui de mouton à 64°,8.

LIV. II, CHAP. II. MARGARATES.

184. D'après cela on ne peut confondre les deux acides dont je viens de parler; mais j'avoue qu'en réfléchissant, 1° à leurs nombreuses analogies; 2° à la difficulté d'estimer *rigoureusement* par l'analyse élémentaire la proportion des éléments qui doivent constituer un acide margarique et un acide margareux dans lesquels l'oxygène du premier serait à celui du second comme 6 : 5; 3° à la probabilité que l'acide fusible à 60° serait de l'acide margarique fusible à 70° uni à une matière un peu plus oxygénée que lui, et qui le rendrait plus fusible ; j'ai préféré donner à l'acide fusible à 70° le nom d'acide stéarique, et réserver le nom d'acide margarique à l'acide fusible de 55 à 60°.

definetient the brocket entropy where the soll of the

diait fare his a first's in and an manual units

LIV. II, CHAP. III. ACIDE OLÉIQUE.

CHAPITRE III.

DE L'ACIDE OLÉIQUE ET DES OLÉATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE OLÉIQUE.

§ Ier. Composition.

185. L'acide oléique hydraté (de graisse de mouton), brûlé par l'oxyde brun de cuivre, a donné

186. Lorsqu'on chauffe l'acide oléique avec le massicot, il y a un dégagement d'eau; la moyenne de plusieurs expériences a donné pour 0⁸,500 d'acide 0⁸,019 d'eau volatilisée.

1° L'acide hydraté est formé de

Conséquences.

75

Acide sec. 481 . 96,2 . 100 Eau . . . 19 . 3,8 . 3,95 qui contien. 3,5 d'oxyg.

LIV. II, CHAP. III.

2° L'acide oléique sec est formé de

76

		poids.				vol.
1.1		~				n
Oxygène .		7,699	•	•	•	1
Carbone		80,942				13,73
Hydrogène						

187.100 parties d'acide sec neutralisent une quantité de base qui contient 3 d'oxygène. Conséquemment dans les oléates neutres l'oxygène de l'acide est à celui de la base sensiblement comme 2,5 : 1, ou comme 5 : 2. D'après cela, et en admettant que l'acide est formé en volume,

Oxygène.				14	•	•	1
Carbone.	-	5	1	90	q		14,0
Hydrogèn	e						23,4

' Si on admet que l'eau dégagée est produite aux dépens de l'oxygène du massicot, et aux dépens de l'hydrogène de l'acide, la portion de cet acide qui reste fixée au plomb sera formée de

	poids.	vol.
als in		~
Carbone	10,7840 10,830 77,8660 78,196 10,9280 10,974	9,43

99,5780

ACIDE OLÉIQUE.

sa composition sera

		en	atom	es.		en poids.							
		-	~	-	1		-	-	-				
Oxigène			5			500			7,59				
Carbone			70			5357			81,32				
Hydrogène	•		117			730			11,09				
					-	6587			100,00				

§ II. Propriétés physiques.

188. L'acide oléique hydraté a l'aspect d'une huile incolore : à 19° sa densité est de 0,898. Il se congèle à quelques degrés au-dessous de zéro en une masse blanche formée d'aiguilles. Il a une légère odeur et saveur rances. Il se volatilise dans le vide sans éprouver d'altération.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'acide soit altéré.

189. Il est insoluble dans l'eau.

190. Il est soluble dans l'alcool d'une densité de 0,822 en toutes proportions. L'eau mêlée à la solution en sépare l'acide.

191. Il s'unit aux bases et forme des savons ou plutôt des sels que nous appelons *oléates*. Comme l'acide margarique, il rougit fortement le tournesol et décompose les sous-carbonates.

192. Il s'unit en toutes proportions à l'acide stéarique ou margarique; en traitant la combinaison qui en résulte par l'alcool froid, on dissout beaucoup d'acide oléique et peu d'acide stéarique ou margarique. En traitant la même combinaison par l'alcool à la température de 60°, on la dissout complétement ; par le refroidissement il se sépare des cristaux d'acide stéarique ou margarique, retenant de l'acide oléique.

193. A une basse température l'acide oléique est susceptible de s'unir à l'acide sulfurique concentré sans se décomposer.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'acide est altéré.

Distillation de l'acide avec le contact de l'air. 194. L'acide oléique distillé dans une petite cornue, avec le contact de l'air, donne une huile presque incolore; ensuite il bout, se colore, dégage une huile citrine, puis un peu d'huile brune et des gaz acide carbonique et hydrogène carburé. Il ne reste dans la cornue qu'un atome de charbon.

195. Les produits liquides sont très acides. Quand on les lave avec l'eau bouillante, on obtient un lavage acide qui donne un peu de vinaigre à la distillation, et un résidu qui précipite légèrement l'acétate de plomb, et qui rougit la teinture de tournesol; doit-il ses propriétés à de l'acide sébacique ? c'est ce que je n'ai pas constaté.

196. L'acide oléique, chauffé suffisamment avec le contact de l'air, brûle à la manière des huiles grasses.

ACIDE OLÉIQUE.

197.08,2 d'acide oléique mis dans un tube de verre de 0^m,01 de diamètre intérieur avec 2^g d'acide sulfurique, à la température de 27°, sont dissous dès tact de l'air. qu'on agite les liquides. Il y a une petite élévation de température ; la solution est un peu colorée, et il se manifeste une légère odeur d'acide sulfureux. Vingt-quatre heures après il n'y a pas de changement sensible, si ce n'est que la couleur est un peu plus foncée ; au bout de huit jours la coloration est encore plus forte, et si on expose les matières à 100° pendant une heure, il s'en dégage du gaz sulfureux sans effervescence, et, à ce qu'il m'a paru, un peu d'acide hydro-sulfurique; à une température au-dessus de 100°, l'effervescence est vive et l'acide oléique est promptement réduit en charbon.

198. 2^g d'acide oléique se comportent avec 200^g d'acide nitrique à 32°, d'une manière analogue à l'acide stéarique, avec cette différence cependant, que l'action est plus rapide. En opérant comme il est dit (46), on obtient un résidu pesant 18,74, légèrement jaune, acide, cristallin, que l'on réduit en (A) extrait aqueux, et en (B) extrait alcoolique.

199. Il donne des cristaux acides et une eau-mère légèrement jaune qui n'est pas astringente, et qui ne précipite pas l'eau de chaux.

200. Ils ont été examinés comparativement avec ceux qui provenaient de l'action de l'acide nitrique sur l'acide stéarique (48). Je ne parlerai que des légères différences qu'ils m'ont présentées.

Action de l'acide sulfurique à 66°

Action de l'acide nitrique.

A. Extrait aqueux.

Cristaux acides.

LIV. II, CHAP. III.

Ils étaient plus petits et moins transparents. Ils ont formé avec la potasse un *sel* dont les cristaux étaient en *rosaces* moins prononcées.

B. Extrait alcoolique.

201. Evaporé à siccité il pèse 0⁸,049. Si on le redissout dans l'alcool froid, et si on ajoute de l'eau à la solution, on obtient, 1° une huile, 2° un liquide aqueux.

1º Huile.

202. Elle est analogue à celle qu'on obtient avec l'acide stéarique, car elle ne rougit pas le papier de tournesol sec, tandis qu'elle rougit ce papier humide; elle est soluble dans la potasse, et forme avec la baryte et la chaux des composés insolubles.

2º Liquide aqueux. 203. Il contient les mêmes substances que l'extrait A.

§ V. Siége.

204. Il existe dans les savons de graisses de porc, d'homme, etc.

§ VI. Préparation.

205. Voyez livre III, chapitre I.

§ VII. Nomenclature.

206. Oléique vient d'*oleum*, huile. Je lui ai donné ce nom parce qu'il a l'aspect d'une huile, et qu'il est produit dans une plus grande proportion par les

ACIDE OLÉIQUE.

huiles ou plutôt par l'oléine, qu'il ne l'est par les graisses ou plutôt par les stéarines.

§ VIII. Histoire.

207. Je l'ai décrit pour la première fois sous la dénomination de graisse fluide, dans un Mémoire lu à l'Institut le 2 novembre 1813.

ACIDE OLÉIQUE *.	ACIDE MARGARIQUE **.	TERMES DE FUSION.	
99	1	comm. à se troub. à 2º congelé comm. l'huil d'ol	. à O
98	2	7	2
97	3	7	3 5
97 96	4	7 7,5	5
95	4 5	9,5	78
94	6	11.	
95		15	9 10
92	78	15	10
91	9	16	14
9.	10	21	
90 89	11	25,5	17 18
88	12	26	21
8-	15	26	24
86	14	27	2505
85	15	28 point de fusion.	26,5
88 87 86 85 84	16	30	27,5
85		30	27,5 28,5
85 82 81 80	17	32	29,5
8.		52 52	30,5
01	19	32,5	31,5
	20	35	32
79	21	35 35	32 33
70	22	56	34
77	23	36	34,5
70	24	36,5	35,5
798 7765 7543 73	25	30,3	35 5
74	26	. 37 37	35,5 36
73	27	37	36,5
72	28		3-
71	29 30		37 37,5 38
70	50		59
69	31	The element ends in the	38,5
71 70 69 68 67 66	32 33		38 -
67	33		38,7
66	34		59
65	55		39,5
65 64 63	36		39 39,5 39,7 40
63	37		40
62	38		40,2
61	39		41
60	54 55 56 57 58 59 40 41		41
59 58 57 56 55	41		41,7
58	42 43 44 45		42
57	43		42
56	44		42,2
55	45		42,5

208. TABLE DES TERMES DE FUSION DE COMBINAISONS DE L'ACIDE OLÉIQUE AVEC L'ACIDE MARGARIQUE.

* Cet acide oléique provenait de la graisse humaine : exposé pendant quelques jours à la température de zéro, il déposait un peu d'acide margarique.

** Cet acide margarique provenait de la graisse humaine , il était fusible à 55°.

OLÉATES.

6.

DEUXIÈME SECTION.

.....

DES OLÉATES.

ARTICLE 1er.

De l'oléate de potasse.

Composition de l'oléate de potasse. 209. Acide oléique. 100 Potasse. . . . 17,91 contenant 3,036 oxyg.

En essayant de déterminer la composition de ce sel par la quantité d'acide qui peut être dissoute dans une eau de potasse dont l'alcali réel est connu, on trouve que pour 100 d'acide réel il faut 16,55 de potasse, d'où il suit que la potasse peut dissoudre un peu plus d'acide que la quantité nécessaire à sa neutralisation.

Préparation de l'oléate de potasse. 210. On met dans une capsule 1 partie d'acide oléique avec 1 partie de potasse à l'alcool dissoute dans 5 parties d'eau; on fait chauffer et on agite les matières; l'union de l'acide avec l'alcali, qui avait commencé à s'opérer à froid, s'achève. L'oléate est mou; il refuse de se dissoudre dans l'eau qui contient l'alcali en excès à la combinaison, ou d'absorber ce liquide pour former une gelée. L'oléate refroidi perd un peu de sa mollesse. On le sépare du liquide alcalin; on le soumet à la presse entre des

papiers joseph; puis on le fait dissoudre à chaud dans 10 à 15 fois son poids d'alcool à 0,821, bouillant, afin de séparer un léger excès d'alcali qui se trouve à l'état de sous-carbonate. En faisant évaporer l'alcool, on obtient l'oléate. Si celui-ci contenait de l'alcali en excès, il faudrait le redissoudre dans un peu d'eau, l'exposer à l'air, pour que l'excès de la potasse absorbât de l'acide carbonique, puis le dessécher et le redissoudre de nouveau dans l'alcool concentré.

211. L'acide oléique s'unit à froid avec la potasse Observation. humectée, en dégageant une chaleur sensible. En opérant à chaud avec 2 parties d'acide oléique, 1 partie de potasse et 8 parties d'eau, l'oléate de potasse absorbe la totalité de l'eau qui tient l'alcali en excès, et forme une gelée visqueuse demi transparente qui conserve ses propriétés physiques après qu'elle est refroidie à 13°. Si on ajoute à cette gelée partie de potasse dissoute dans 4 parties d'eau, et qu'on fasse chauffer, l'oléate, à l'état gélatineux, se sépare par le refroidissement de l'excès de potasse qui reste dissous dans une partie de l'eau. Cette gelée conserve sa transparence. Si on presse l'oléate entre des papiers jusqu'à ce qu'il ne les humecte plus, si on le dissout ensuite par l'alcool bouillant et qu'on laisse évaporer spontanément la dissolution dans un verre, il reste un oléate gélatineux et transparent qui conserve encore ses propriétés après avoir été exposé à l'air pendant six mois.

Propriétés.

212. Il est pulvérulent, incolore, inodore ou presque inodore; sa saveur est amère et alcaline.

213. Lorsqu'on met 1 partie d'oléate sec avec 2 parties d'eau froide, celle-ci est absorbée; il se fait une gelée transparente : en ajoutant 2 parties d'eau la gelée forme un liquide sirupeux, filant.

214. L'oléate de potasse étendu dans une grande quantité d'eau m'a paru se réduire à la longue en potasse qui reste en dissolution, et en un sur-oléate gélatineux qui se dépose.

215. I partie d'oléate de potasse mise avec 1 partie d'alcool d'une densité de 0,821 à la température de 13°, n'est pas dissoute. En élevant la température à 50° la dissolution est complète : à 40°,5 elle se trouble; à 31°, tout est pris en une masse molle; à 12° la masse est solide; si on ajoute 1 partie d'alcool, et si on fait chauffer, tout se dissout, la liqueur se refroidit à 12° sans se troubler; abandonnée quelques heures à 10°, elle dépose des cristaux d'oléate neutre. La liqueur qui reste contient

216. 100 parties d'éther bouillant peuvent dissoudre au moins 3,43 parties d'oléate. La dissolution reste permanente à la température de 12°.

217. L'oléate de potasse n'est pas soluble dans l'eau de potasse concentrée, ni dans l'eau saturée du chlorure de potassium.

218. La solution aqueuse d'oléate de potasse est décomposée par les eaux de chaux, de strontiane et de baryte ; il se forme des oléates insolubles : elle l'est également par tous les sels dont les bases sont des oléates insolubles.

219. Les acides sulfurique, sulfureux, phosphorique, phosphoreux, borique; tous les acides, en un mot, qui sont solubles dans l'eau, décomposent l'oléate de potasse, ils s'emparent de la base et mettent l'acide en liberté. Il est remarquable que le gaz acide carbonique que l'on fait passer dans une solution aqueuse d'oléate de potasse à 5° de température, produit le même effet, lorsqu'on sait que l'acide oléique chauffé avec la potasse carbonatée au milieu de l'eau en expulse l'acide carbonique. L'oléate de potasse est décomposé par la pile, l'acide va au pôle positif, et la potasse au pôle négatif.

ARTICLE H.

Du sur-oléate de potasse.

220. Lorsqu'on met 103,5 parties d'acide oléique hydraté avec 400 parties d'eau qui contiennent 9,21 parties de potasse réelle, et qu'on fait digérer les matières à une douce chaleur, on obtient une masse gélatineuse que l'on peut étendre dans 1000 parties d'eau sans la dissoudre et sans qu'il se sépare d'acide oléique. L'eau dans laquelle le suroléate est suspendu est très difficile à filtrer : elle retient toujours un peu de potasse, et probablement une certaine quantité d'acide.

221. Le sur-oléate de potasse est soluble dans l'alcool bouillant et dans l'alcool froid. La solution rougit fortement la teinture de tournesol. En ajoutant de l'eau au mélange des liquides, la couleur repasse au bleu, parce que l'alcali du tournesol qui s'était d'abord uni au sur-oléate se recombine au principe colorant; mais comme le sur-oléate ne se dépose que très lentement, il en faut conclure que l'alcali du tournesol exerce encore quelque action sur le sur-oléate; à la vérité l'alcool qui est dans la liqueur peut contribuer à en retarder la précipitation.

ARTICLE III.

De l'oléate de soude.

Acide olé	ique.					•	100
Soude							

222. En essayant de déterminer la composition de ce sel par la quantité d'acide qui peut être dissoute dans une eau de soude dont l'alcali réel est connu, on trouve que pour 100 d'acide réel il faut 10,46 de soude ; d'où il suit que la soude comla potasse peut dissoudre un peu plus d'acide que la quantité nécessaire à sa neutralisation.

Préparation

Composition

223. On met dans une capsule 1 partie d'acide

oléique avec 0,66 de parties de soude à l'alcool dissous dans 5 parties d'eau ; on fait chauffer et on agite les matières. L'oléate est en masse gélatineuse molle, qui ne se dissout pas dans l'eau qui contient l'alcali en excès à la combinaison. Par le refroidissement, l'oléate se sépare en une seule masse, qui a beaucoup plus de dureté et de ténacité que l'oléate de potasse. L'oléate de soude séparé du liquide alcalin doit être réduit en poudre, pressé entre des papiers joseph jusqu'à ce qu'il ne les mouille plus, puis traité par 10 à 15 fois son poids d'alcool à 0,821 bouillant, de la même manière qu'on traite l'oléate de potasse.

224. L'acide oléique s'unit à froid, avec dégage- Observations ment de chaleur, à la soude humectée. En opérant à chaud avec 2 parties d'acide, 1 partie de soude et 8 parties d'eau, l'oléate de soude produit se sépare en grumeaux gélatineux demi-transparents ; mais en refroidissant, ces grumeaux deviennent opaques. En ajoutant 4 parties d'eau aux matières, en les faisant chauffer, l'oléate de soude forme une gelée transparente qui devient opaque en refroidissant, et qui se sépare de l'eau qui tient l'alcali en excès. Après avoir séché cet oléate, si on le traite par l'alcool bouillant, et qu'on laisse évaporer spontanément la dissolution dans un verre, on obtient l'oléate à l'état d'une masse solide demitransparente, cassante, parfaitement sèche à l'œil, et qui se détache en écaille des parois du verre.

de l'oléate de soude.

Propriétés.

225. Il est incolore, inodore ou presque inodore; il a une saveur amère et alcaline.

226. Il attire l'humidité de l'air; mais il n'est pas susceptible de se liquéfier dans un espace saturé de vapeur, ainsi que cela arrive à l'oléate de potasse.

227. 1 partie d'oléate se dissout très bien à 12° dans 10 parties d'eau. Il est vraisemblable qu'une solution très étendue se réduit à la longue en soude et en sur-oléate qui se précipite.

228. 1 partie d'oléate de soude mise avec 5 parties d'alcool d'une densité de 0,821, ne s'y est pas dissoute, même chaud; mais en doublant la proportion d'alcool, la dissolution a eu lieu; elle n'a commencé à se troubler qu'à 31°,5 : de sorte qu'on peut dire qu'à la température de 32°, 100 parties d'alcool peuvent dissoudre 10 parties d'oléate. Nous avons vu d'un autre côté qu'à 13° la même quantité d'alcool ne peut dissoudre que 4,84 parties d'oléate.

229. L'éther n'a que très peu d'action sur l'oléate de soude, car 100 parties ne peuvent dissoudre complétement, à la température où il bout, 2 parties d'oléate. La solution dépose en se refroidissant une portion de la matière; en faisant évaporer la liqueur refroidie et séparée de son dépôt, on trouve que 100 d'éther ont dissous 1,14 partie d'un oléate qui contient un excès très notable d'acide oléique; aussi cette matière n'est-elle plus

complétement soluble dans l'eau, et la solution alcoolique rougit-elle assez fortement la teinture de tournesol.

230. Les réactifs qui décomposent l'oléate de potasse en s'emparant de sa base, ont la même action sur l'oléate de soude.

231. Il existe un sur-oléate de soude, mais je ne l'ai point examiné.

ARTICLE IV.

De l'oléate de baryte.

232. On peut préparer cette combinaison en fai- Préparation. sant bouillir de l'eau de baryte avec l'acide oléique de la même manière qu'on fait le stéarate de cette base (114), ou bien encore en mettant avec un peu d'eau de l'acide oléique et du sous-carbonate de baryte, faisant bouillir, traitant le résidu par l'alcool bouillant, et filtrant la liqueur encore chaude; par le refroidissement elle dépose de l'oléate de baryte pur.

233. Il est incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool bouillant.

234. L'acide oléique légèrement chaud dissout beaucoup d'oléate de baryte; quand cette combinaison est faite dans une certaine proportion, elle peut être dissoute en totalité par une proportion d'alcool chaud qui m'a paru également déterminée.

Propriétés.

Hors de ces proportions, l'alcool tend à dissoudre une combinaison d'oléate avec un grand excès d'acide, et à laisser pour résidu de l'oléate qui ne retient que très peu d'acide.

235. Le sur-oléate de baryte dissous dans l'alcool rougit la teinture de tournesol. Quand il est sec il n'a pas d'action sur un papier de tournesol également sec ; mais si ces corps ont le contact de l'humidité, sur-le-champ le papier de tournesol est rougi. Au reste, l'acide oléique sec a la même propriété.

Composition

236. 1^g de cet oléate donne 0^g35 de sulfate de baryte qui représentent 0,2297 de base : donc le sel est formé de

Acide oléique. 77,03. . 100 Baryte 22,97. . 29,8 qui contiennent 3 d'oxyg.

La composition calculée donne

Acide. . 100 Baryte. . 29,05 qui contiennent 3,036 d'oxyg.

ARTICLE V.

De l'oléate de strontiane.

237. Ce savon possède des propriétés analogues à celles du précédent. On peut le préparer de la même manière.

OLÉATES.

238. 0^s,400 ' brûlés ont laissé une cendre qui a Composition produit 0^s,113 de sulfate de strontiane qui représentent 0,0637 de base; donc

Acide oléique. 3363 . 84,075 . 100 Strontiane... 637 . 15,925 . 18,94 qui cont. 2,93 d'ox.

La composition calculée donne

Acide. 100 Strontiane. 19,64

ARTICLE VI.

De l'oléate de chaux.

239. On l'obtient en mêlant des dissolutions Préparation. aqueuses chaudes d'hydro-chlorate de chaux et d'oléate de potasse. L'oléate de chaux se précipite.

240. Il est blanc, pulvérulent à l'état sec; il se. fond à une douce chaleur.

241. 1⁸ de ce savon brûlé a donné une quantité Composition de chaux qui était représentée par 0,212 de sulfate de chaux, c'est-à-dire 0⁸,08804 de chaux; donc

Acide. . 91,2 . . 100 Chaux. . 8,8 . . 9,65 qui contiennent 2,71 d'oxygène.

¹ L'oléate analysé, traité par l'alcool bouillant, ne lui cédait pas d'acide oléique.

LIV. II, CHAP. III. La composition calculée donne

ARTICLE VII.

De l'oléate de magnésie.

Préparation.

242. On le prépare en mêlant une solution aqueuse d'oléate de potasse chaude avec une solution de sulfate de magnésie. L'oléate se précipite.

243. Il est blanc, en grumeaux un peu translucides ; il se ramollit entre les doigts.

Composition

244. 18 incinéré a laissé 0,07 de magnésie; donc

Acide. . . 93 . . 100 Magnésie. 7 . . 7,53 qui contiennent 2,915 d'oxygène.

La composition calculée donne

ARTICLE VIII.

De l'oléate de zinc.

Préparation. 245. On le prépare en mêlant des solutions chaudes d'oléate de potasse et de sulfate de zinc. 246. Il est blanc, fusible au-dessous de 100°.
Composition 247. 0^g,929 de savon sec réduit en charbon avec précaution ont été incinérés. La cendre a été re-

prise par l'acide nitrique. On a obtenu 0^s,120 d'oxyde; donc

Acide oléique. 100 Oxyde de zinc. 14,83 qui contiennent 2,947 d'oxygène.

La composition calculée donne

Acide. 100 Oxyde. 15,27

ARTICLE IX.

De l'oléate de cuivre.

248. On le prépare en mêlant des solutions Préparation. chaudes d'oléate de potasse et de sulfate de cuivre.

249. Il est vert : exposé au soleil il se liquéfie ; à 100° il est liquide.

250. 0⁵,94 d'oléate de cuivre aussi bien séchés que possible, chauffés graduellement jusqu'au rouge, dégagent de l'eau; une pellicule de protoxyde, ou plutôt de cuivre, apparaît dans la masse; celle – ci prend alors une couleur vert bouteille. Enfin elle devient d'un jaune brun et se réduit en charbon. Le résidu traité par l'acide nitrique laisse 0⁵, 115 de péroxyde.

Acide oléique. . . . 100 Péroxyde de cuivre. 13,94 qui contiennent 2,812 d'oxyg.

La composition calculée donne

Acide. 100 Péroxyde 15,05

ARTICLE X.

De l'oléate de cobalt.

251. On l'a préparé en mélant de l'oléate de potasse chaud avec du sulfate de cobalt. Le savon a été long-temps à se séparer du liquide où il s'était formé. Enfin lorsque les particules ont été réunies, il était vert-bleuâtre, ensuite il a passé au vert. Comme l'acide oléique avec lequel l'oléate de cobalt a été préparé était jaunâtre, je suis porté à penser que la véritable couleur de ce savon est le bleu.

ARTICLE XI.

De l'oléate de nickel.

252. On le prépare avec des solutions chaudes d'oléate de potasse et de sulfate de nickel. Il est long-temps à se séparer de la liqueur où il s'est produit. Il est d'un vert jaune très agréable.

ARTICLE XII.

De l'oléate de chrome.

253. On le prépare avec l'oléate de potasse et l'hydro-chlorate de chrome. Il est violet. Pendant quelques jours il conserve de la mollesse, mais enfin il devient tout-à-fait dur par son exposition à l'air sec.

ARTICLE XIII.

Du sous-oléate de plomb.

254. On le prépare en faisant bouillir du sous- Préparation. acétate de plomb en excès avec de l'acide oléique.

255. Ce sel, presque liquide à 100°, est trans- Propriétés. parent quand il est fondu. A la température de 20° il est mou.

256. Une première expérience m'a donné, pour la Composition proportion de l'acide à la base 100, 103,5; mais des expériences faites ensuite dans la vue de comparer entre eux les acides oléiques de diverses graisses, ont toutes donné

Acide. . . 100 Massicot . 82,4 qui contiennent 5,909 d'oxygène.

Enfin des expériences faites récemment ont donné

Acide. . . 100 Massicot . 85 qui contiennent 6,0953 d'oxygène.

Le calcul donne, en supposant que le sousoléate contienne deux fois autant de base que l'oléate,

Acide	•	•	•	•		•				100
Massicol	t	•								84,67

ARTICLE XIV.

De l'oléate d'ammoniaque.

257. L'acide oléique mis avec l'ammoniaque liquide s'y unit sur-le-champ, avec dégagement de chaleur. Suivant la concentration de l'ammoniaque, il en résulte une substance plus ou moins gélatineuse qui se dissout en totalité dans une quantité suffisante d'eau à la température de 15°.

258. Cette solution se trouble par l'ébullition en perdant de l'ammoniaque.

259. Je pense que l'oléate d'ammoniaque pourrait être employé en médecine.

1" TABLEAU, page 98.

Stearate de potasse de mouton (acide fusible à 70°).

(a) a g, d'acide stearique hydraté de mouton, a g, de potasse et 10 §. d'eau ont été chauffés. L'acide ven uni à l'alcali. Les matières refisidies présentaient un liquide alcalin et une matière montenenteme.

(4) On a sjouté aux matières to g, d'eau; on a fait chauffer; le stearate s'est rancolli sans abaucher remidlement de liquide alcaim, et après le refroidissement il était en granneaux. On a sjouté 3 g, d'eau; to a sint chauffer; le tétarate a parture la liquide sans ces pendant former de griefe transparente; cesin, on a sjouté to g, d'eau; le strarte a formé une griéte transparente qui, par le refroidissement, s'ot separte d'un liquid estain la formé que ne terensit pas d'acide. "O: Le stearate, séparé par la pression entre des papiers-joreph du liquide alcalin, a été dis-tons no g, d'alcool à 0,857 bouillant. On a filtre, on a fait evaporer l'alcool, pais sicher le re-sió a root."

(d) detim de l'afcort à cu 821...... 1 g. de stéarate seché à 100°, faisse pendant 15 heures à la supperstatur de 13° avec 10 g. d'alcoi d'une densité de cu851, n°a pas cie dissuss pour la plus sunde partie au moins. On a fait chauffer dans ou bain-marie à 60° i a disolution etait comité. Ou a crétie de focus à 53° et ellocois de stearate, formes problèment d'aiguille très faire, e sont peoduits; à 50° ils ctairest assec abandants pour que le liquide ne fot plus transparent; 36° ils fraite liciteur e tost l'alcola parinsait avoir ete abandant e feit plus transparent; stearate n'était pas sons forme gélationes. (e) 100, ello sublimit d'aiguille intersfaire.

On a ajouté 518,5 d'eau 3 aj beures après , le liquide était épais, lactescent. Après 48 heures it déposé beaucoup de *metiére merrie* qui a été séparée par le filie du *liquide surmagrant*

narrer. Sa solation alcoolique rougisait très sensiblement le tournesol, cette matière na l'eau formait une liqueur laiteuse sans paillettes nacrèce, qui par le refuidissement Pren format use injunt autoris and particle interaction for a particle and particle sum aurogenet. Il conteniit pour 55 g. 107,015 de potasse pure arec une trace d'a-insensible. La quantité de stracta mise ca experience, conteniat 0,0657 de po-uemment l'eau lui ca avait entrev un peu plas du : ticé placé dans un espace autor de vapeur d'acau a 121 jan bout de 6 jours il n'y hangements sensibles, l'auguernitation de pieds était de 0,020, celle resta constante arefile experision de s ja boures.

i) detion de l'ether safarique à 0.728, --- 01,3 ent été bouillis dans 10 g, d'other ; le stéarate pas pars sensiblement diminué. Cependant, par le refroidissement, quelques flocons ont dépois. Su,3- de substion refroidis à 12%, ont laissé 05,03 d'acide stéarique qui contenzit une trace trait. donne.

Margarate de potasse d'homme (acide fusible à 60°).

Examen comparatif du stéarate de potasse de mouton, du margarate de potasse d'homme et de l'oléate de potasse d'homme.

(a) a g. d'acide margarique hydraté d'honame, a g. de potasse et 10 g. d'acid margarique hydraté d'honame, a g. d'acid margarique hydraté d'honame, a g. d'acid margarique hydrate d'honame, a g. d'ac

(b) On a ajonté aux matières 10 g, d'eau, on a fait chauffer; le margarate s'ent ramolli, il a aborhe tont le liquide alculin et a fame une gelée parfaitement transparente. En refroidi-sont, le margarate s'est s'eparé d'un liquide alculin limpide, qui ne contenait pas semiblement d'acide.

(c) Ideas. Avec cette difference que le margarate d'homme est plus soluble dans l'alcool que le précédent.

(d) detien de l'éclosel a c.S.r., — 18. de margarate n'a pas para plus soluble à freid daux 10 g. d'àleoul a c.S.r. que le précedera. On a fait chauffer; la dissolution s'est operer, on a re-tire du les. A (3): que solution d'est trablée, mais le dépoit, en lieu d'être entièrement fa-ternesse et al. d'al. précedent, se l'était qu'en partie, l'astre patie était sons forme gréa-tionnesse et al. d'al. Se de la sace solide para qu'en patie enverser le vase sans que le le quier coulait; à 58- la gréée était absolument opaque.

rémer à 15⁻². (c) On a ajoute 517,5 d'eau ; aj heures après le liquide était épais , Latencent, mais moiss aque que le précédent ; après 48 heures il conservait le méries expect. On a filtre le tout ; l'inquide passait plus lentement à traves le papier. Matriere norvée. Elle était moiss nariere que la papier. miblement le taumenol. Cette matiére se comportait de la même manière que la precédente re l'en a rau. ide aqueux filmi. Il contenait pour 55 g. 01,0177 de potasse ; par conséquent l'eau avait au margarate _{s'il} de sa potasse.

(b) or, s ont ete mis dans un espace saturé de vapeur d'eau à 13°; au hout de sept jours il y avait quelques gouttes liquides l'augmentation de poids était de or, rie : elle me fit pas de proges agrès une nauvelle expositore de s'à houres.

(i) Action de l'ether sulfarique a 0,75%. — Idem. Si ce n'est qu'il ne s'est pas depose de flo² cons par le refroidissement.

16 g. rao de solution refruidie à 12°, out laissé of,035 d'acide margatique , retenant une trace d'alcul , donc

Oléate de potasse d'homme.

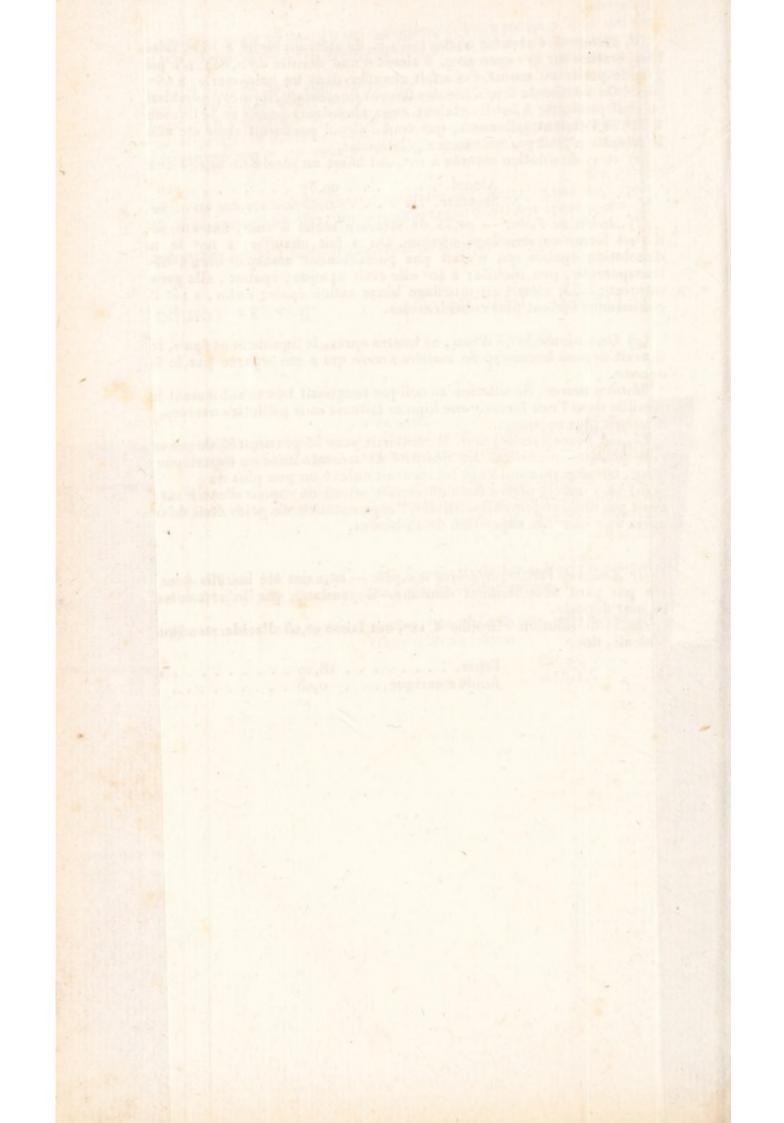
(a) a g. d'acide olcique hydraté d'homme, a g. de potasse, so g. d'acu, ont été mis ca con l'union a cu licu à froid; en faisant chauffer, l'Iolaite est devens très nous et à refloré de ce soudre dans le liquide alcalia, et d'abachter celestici pour l'emere une géléd; par le reflor sement l'olcate à perdu un peu de sa mallèsse. (3) Le liquide alcalia, espende de l'alcate, ne contenait pas d'àcide.

(c) L'aleste , preusé entre des papiers/joregès , au lien d'être selide comme le may risit treè mon. Il a été dinons par in g. d'alecol à c.,837, à une temperature per la liqueur ne set pas toublée par le récolidiscent, aissi que ce la dire pour le spéce et ca n'est qu'apris avoir été exposée nur un poéle où elle a perde tou son alecol et mes d'ean, qu'élés est prise en une gelec transparente. Lorsque celle-ci a commenée à d'ana, qu'élés est prise en une gelec transparente. Lorsque celle-ci a commenée à de aable chand qu'an avait retre de fou, grante a tet mis avec es , d'alecol (sont la liè apaire de linopte a termine dans une segués que la fait actère descriment sur . (de aable chand qu'an avait retre de fou, grante a tet mis avec e , d'alecol (sont la d'en qu'élé lié chair en masse melle a 37, et en masse solide à 17, On a solité s g. d' on a fait chandre , la dissolution a et complete, elle la set esté as sons ne trouble la température vistat abaisse à n'or, el les liqueurs y ayant été exposées pendant pl brunes la s'ent produit des cristaux d'aleate.

(e) 100 parties d'alcool a 0,821 a 10° ont dissous 46,4 d'oléate de potasse

(fet g) . detion de l'enu.-- ez, 5 ont été mis avec es, 5 o d'eauş celle-ci a été absonhée à freid et s'est formé une gelée transparente. On a ajonté es, 5 o d'eau, en pressant la gelée avec une guerte de verre tout a été discos , et le liquéd e était épais et simprex.

(b) $\phi_{3,3}$ ont eté mis dans une capaie et placté dans une atmosphere struere de rapor an bost d'une heure il y avait déplace parise lightériers après à houres, l'oliette etait moit reune : a place de la construit de la



nº tableau, påge 98.

EXAMEX comparatif du stéarate de soude de mouton, du margarate de soude d'homme et de l'oléate de soude d'homme.

Siclarate de soude de mouton (acide fosible à 70°)

de stearique de mouton, 14,35 de soule, 10 p. d'am out gie chauffes; l'acide (a) Idem. Avec cette difference que l'eau parsinait avoir un peu plus d'action dissol-tement à Phicali. Le stearate était en grunnetux très petits ; après le sefroi-rante.

a ajesté zo g. d'ean et on a fait chauffer jouqu'à l'ébuilitien ; les genneaux se sont ra-d perdu leur opacité sens se dissoudre. Par le refroidissement, les gremeaux réusis en que le precédent. que le precédent.

(d) On a ajointe no g-attem et ens a trat cusance parte et entroitisement, the generatement returns en more as cost separce d'un liquide alcalin transparent. (d) On a ajointe no g-atte sons on a fait chandler. Les grumeaux es unit ramollis, out eds her questit, mais ils ne selvent par dissous. Il a falla sjouter do g, d'eau pour obtenis une resue. On a done completé go g, et au. et al. (d) and an anti-et al. (d) and an anti-et al. (d) and a state of the selvent grant dissous. Il a falla sjouter do g, d'eau pour obtenis une resue. On a done completé go g, et al. (d) and the selvent par dissous et al. (d) and the selvent grant dissource and fall and the selvent grant dissource and the selvent grant dissource and the selvent of the selvent of

d) detiam de l'alcol a 0,811. — 1 g, de tiéarste séché à nort a été chanfie à 75° avec 10 p alcol j la voltion n'a par été compléte con a ajocté 10 gr., il a'out resté qu'un residu aveces ment petit. La solution reite de le sua commercie à la produce negle a 5 pt à 6 de 16 de implétement prise en gléce transparente qui, à 62° a commencé a produc de su téamparene thermomètre qui s' utovait ploque est déscardant a 66°, pais la termenté a 66°, alcol et arcs la gérée s'était contractere un elle-mémer, et elle paraisant convertie en une amblind petits eristant builant qui estant disposé au fond du liquide: ces cristaux étaient estrément baiser qui hollants. rs. de solution alcoolique saturée à 10° ont laissé un résidu de 07,03 de stéarate

a crait pine schole en tetanne dans i sau nomanne en provinci prov

detion de l'either sulfarique a o, 7:8. — ot, 8 ont éte bouillis dans 20 g. d'éther. Le sate n'a pos para venablement dissinarer ; expendant, par le refresdissement , quelques sus su ont d'eposés i sis, 15 de solution refruida sur 2° ont lissé ot, 05 d'un résidu forme d'alcula done

Margarate de soude d'homme (acide fusible à 60°).

(P) On a sjonté rog, d'en et on a fait chaußer; non senlement les grumeaux out dispare, mais l'eau n'été absorbée et l'on a obtenu use masse risqueuse homogène qui et dere-nue transpurente par l'addition de ro g, d'eau. On a donc employé 50 g, d'eau.

(c) Idem. Avec cette difference 1°, que tout le liquide alcalin était relena entre les parti-cules da marganate; », que la solution alcuolique vet prise en gelce à une température plus basie; 3°, que cette gelce froide était moins opaque.

(d) Action de l'about à a d'ar. — i g, de margurate séché à 100° n'a pas été complétement dissurs à $\gamma\gamma$ par lo g. d'about l'abddhinn de 100 g. d'alcoal la dissolution a été com-plete. La liqueur ayant hombli à pour l'abddhinn de 100 g. d'alcoal la tràingarence q. 27° il y avait geleques Bouxon, la liqueur carit demi-transportent à 60° rélat l'abddhinn de 100 geleques Bouxon, la liqueur carit demi-transportent à 60° rélat l'abddhinn de 100 geleques Bouxon, la liqueur carit demi-transportent à 60° rélat le carit demi-transportent à 60° rélat l'abddhinn de 100° geleques Bouxon de 100° geleques Bouxon de 100° geleques Bouxon de 10° geleques Bouxon de 10° geleques Bouxon de 10° geleques de 10° geleques Bouxon de 10° geleques Bo

(e) 10 g. de solution alcoolique saturée à 10° ont laisse un résidu de 07,038 de marga-

(g) On a ajouté 3:r,5, les phénomènes ent été les mêmes que les précédents, excepte que le marganate refroid était mains opaque et mains homogène à l'œil. Il était forme de préties aignilles et s'est comporté comme le précédent avec les réactifs.

Le liquide aqueux contenuit la notme quantité de soude que le précedent.

 $^{(b)}$ or, s out été mis dans un espace saturé de vapeur d'eau à 13°; an bout de six jours pas de changement sensible; augmentation de 04,03%; elle n'a pas fait de progrès pendiant une nouvelle exposition de 25 houres.

(i) Action de l'etter suifarique é o, 738. — Idem. Si ce n'est qu'il ne s'est pas depois de flo-cons par le refinidissement: 176,77 de solution refinidie à ras ont laissé of,03 d'àcide mar-guique qui refrais une trace d'alchid, donne finidie à ras ont laissé of,03 d'àcide mar-guique qui refrais une trace d'alchid, donne

Oléate de soude d'homme.

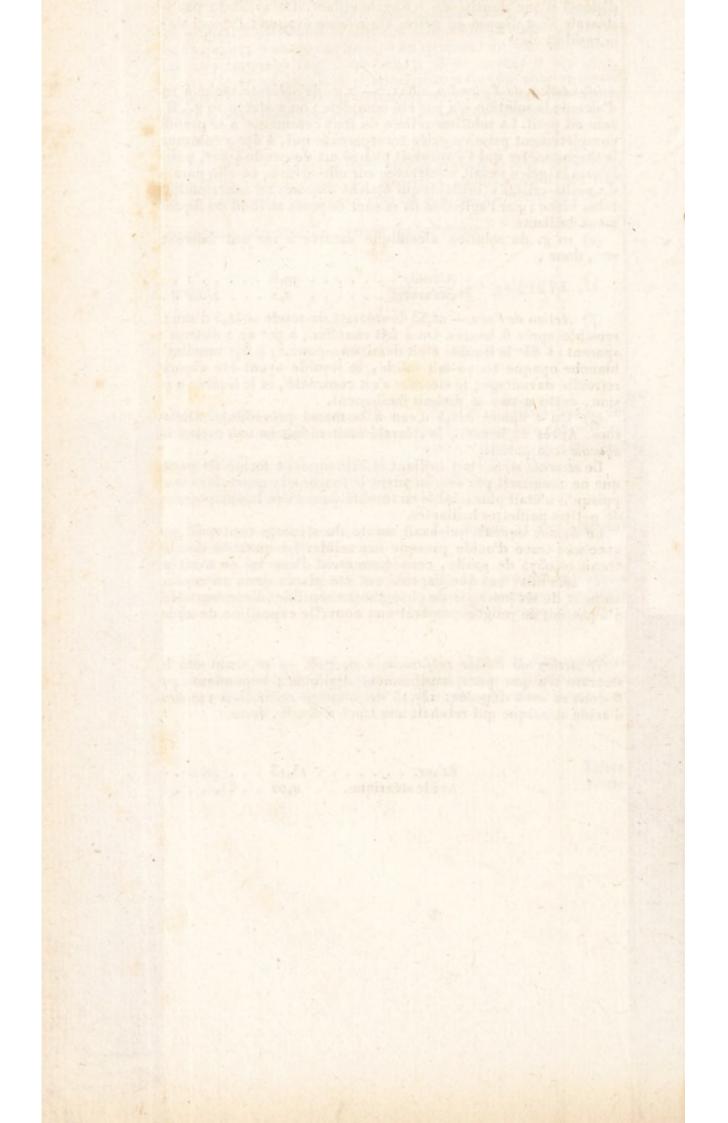
(a) a g. d'acide oblique d'homme, it-5 de soude, to g. d'en sou éten mon a cu lieu à fauid rollisme chande, l'Aciate s'est réduit en use un moile, qui a refined de fa faisant chande, l'Aciate s'est réduit en use un geler. Par le refinidiessement, l'aleate d'homber ja tetalité du lapade aleat geder. Par le refinidiessement, l'aleate d'homber, in une soule annue qui a de durôté et de transité que l'aleate de planar.
 (b) Le liquide alcalin separé de l'aleate ne contensit pas d'acide.

(c) L'eleste pressé entre des papiers tait seus forme de petits grumeaux seus usceptibles de se parterier aux cependant étre auxi dous que le margarete. Il a etc discou part no generative de seus parterier de seus de la construcción de la

e) 10 g. de dissolution alcoolique satures à 13°, ont laisse de résidu see 08.461, donc,

(b) of a out éte mis dans une capuele et placés dans une atmosphere astmre de vapeu d'ess. Au hout d'une heure, l'éleste ne parissit pas change : après si plans, chin places asi absorbé de l'exait acqueis or rigid essa. L'absorption d'a point augmente pendant une nou-velle expeditor de si leures. "Ards, est point de paries si plans, chin places et que se si plans est planses." Ards, est point augmente pendant une nou-relle expeditor de si leures. "Ards, est pointe de aussi est planses en ga. d'élar, la solution a commence à se faire à sur . Ou a fait heurille, rie en reside mis avec en ga. d'élar, la solution a commence à se faire à sur . Ou a fait heurille, rie en reside mis avec en ga. d'élar, la delution a commence à se faire à sur . Ou a fait heurille, rie en reside mis avec en ga. d'élar, la delution a commence à se faire à sur . Ou a fait heurille, rie en reside solution accue de de cettre solution exaporte ont haire as or d'un reside qui chin salabile dans l'acoup la plas grande parite et completement solutio dans l'acoup la solution de margins in the inter-ment la treinture de tourneoi, c'était de l'obsete de monte plan de l'acide deinpre.

Ether 6,10 100 Sur-oleate. 0,07 1,1§



LIV. II, CHAP. IV. ACIDE PHOCÉNIQUE. 99

CHAPITRE IV.

DE L'ACIDE PHOCÉNIQUE ET DES PHOCÉNATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE PHOCÉNIQUE.

§ I. Composition.

260. L'acide phocénique analysé à l'état de phocénate de plomb sec a donné :

	poids,					vol.	
	~~	•		1	12	an	
Oxygène	 26,75		0.			1	
Carbone							
Hydrogène							

261. 100 parties d'acide sec neutralisent une quantité de base qui contient 8,65 d'oxygène; conséquemment dans les phocénates neutres l'oxygène de l'acide est sensiblement à celui de la base comme 3 : 1. D'après cela, et en admettant que l'acide est formé en volume de :

Oxygène.	•			•				 	Inder
Carbone.									3,34
Hydrogèn	e.	•	•		•	•			4,67

7.

Sa composition sera :

	en atomes,					en poids.							
		~	~	2			-	~	No. OR ALL DOC A DOC				
Oxygène			3			300			26,030				
Carbone			10			765,30			66,390				
Hydrogène.	•	•	14	•		87,36	•		7,580				
						1152,66							

Composition de l'hydrate. 262. Lorsqu'on met o^{\$},500 d'acide phocénique hydraté d'une densité de 0,932 avec 5 à 6^{\$\$} de massicot sec, à la température de 18°, l'union des corps a lieu presque instantanément avec production de chaleur. Si l'on fait chauffer, il se dégage de l'eau qui serait plutôt alcaline qu'acide. La perte est de 0^{\$\$},045; conséquemment l'hydrate est formé de

Acide phocénique. 0,455 . 91 . 100 Eau. 0,045 . 9 . 9,89 quic. 8,792 d'ox. quantité qui est sensiblement le tiers de l'oxygène de l'acide sec¹.

' Si on admet que l'eau dégagée est produite aux dépens de l'hydrogène de l'acide phocénique, et aux dépens de l'oxygène du massicot, la partie de l'acide qui reste fixée au plomb sera formée de

			poids,			vol.
			~~	10	19	n
Oxygène			52,670			1
Carbone			59,747			2,38
Hydrogène			7,583			3,72
	-	-	100.000	-		

§ II. Propriétés physiques.

263. Il est liquide à la température ordinaire, très mobile, semblable à une huile volatile; il ne se congèle pas à 9° au-dessous de 0; il entre en ébullition à une température plus élevée que 100°.

Il peut être distillé sans décomposition.

264. A 28° sa densité est de 0,932, car un flacon contenant 6^g,383 d'eau en contient 5^g,948 d'acide.

265. Il est incolore; son odeur est très forte; elle a de l'analogie à la fois avec l'odeur de l'acide acétique et avec celle du beurre fort; cependant une fois qu'on l'a sentie, il est impossible de ne pas la distinguer de ces dernières.

266. Il mouille le verre, le papier, les étoffes, à la manière des huiles volatiles; mais il laisse à ces corps une odeur extrêmement désagréable, qui est celle de l'huile de dauphin un peu vieille.

267. Il a une saveur acide très piquante, puis un goût éthéré de pomme de reinette. Il laisse sur les parties de la langue où on l'a appliqué une tache blanche. Rien dans sa saveur ne rappelle le goût du fromage, comme on le remarque pour l'acide butirique.

La vapeur de l'acide phocénique a un goût sucré d'éther hydro-chlorique.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'acide soit altéré.

Action de l'eau. 268. Il est peu soluble dans l'eau. On peut dire que 100 parties d'eau peuvent en dissoudre 5,5 parties au plus à la température de 30°; car 5^s d'eau qui ont déjà dissous 0^s,25 d'acide ne font pas disparaître 0^s,03 de nouvel acide qu'on y ajoute.

269. L'acide phosphorique sépare en partie sous la forme de gouttes oléagineuses l'acide phocénique de l'eau qui le tient en solution.

Action de Palcool. 270. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool d'une densité de 0,794.

271. L'acide sulfurique concentré le dissout à 15° sans altération. Au moment du contact, il y a élévation de température; l'eau qu'on ajoute à la solution en sépare une portion d'acide phocénique; si elle est en excès, l'acide est redissous.

272. L'acide nitrique marquant 35° à l'aréométre, le dissout difficilement à froid et ne paraît pas l'altérer.

273. L'acide phocénique ne produit pas d'effervescence quand on le met en contact avec du fer métallique, mais peu à peu celui-ci se dissout, probablement en absorbant l'oxygène de l'atmosphère. La solution est colorée en rouge. Si tout le fer dissous n'est pas à l'état de peroxyde, on observe qu'en ajoutant de l'eau à la liqueur il se dépose du peroxyde ou du sous-phocénate de per-

ACIDE PHOCÉNIQUE.

oxyde, et qu'il reste dans la liqueur du phocénate de protoxyde.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'acide est altéré.

274. L'acide phocénique hydraté chauffé dans une cornue qui contient de l'air se décompose en partie. Il se produit une substance aromatique dont l'odeur est semblable à celle qui se manifeste lorsqu'on chauffe les phocénates; elle reste dissoute dans la portion d'acide qui ne s'altère pas; on peut l'y démontrer en chauffant le produit de la distillation avec le massicot; l'acide se combine à cette base, et le principe aromatique ainsi que l'eau sont mis en liberté.

275. L'acide phocénique s'enflamme à la manière des huiles volatiles.

276. La solution d'acide phocénique dans l'acide sulfurique, chauffée à 100°, ne se colore que très légèrement; à une température plus élevée, elle entre en ébullition, de l'acide phocénique se dégage avec un peu d'acide sulfureux; la liqueur ne noircit que lentement, ce qui prouve que l'acide sulfurique chaud n'a pas une action aussi forte sur l'acide phocénique que sur beaucoup d'autres substances organiques. Enfin il se développe une odeur éthérée; et il reste une masse de charbon assez abondante.

277. La solution aqueuse d'acide phocénique, en

se décomposant spontanément dans un flacon qui n'en est pas entièrement rempli, exhale l'odeur du cuir apprêté à l'huile de poisson.

§ V. Préparation.

278. Voyez livre III, chapitre 1.

104

§ VI. Nomenclature.

279. Phocénique est dérivé de phocœna marsouin.

§ VII. Siége et histoire.

280. Je découvris l'acide phocénique dans l'huile des dauphins et des marsouins, en 1817. Je le décrivis, dans un mémoire lu à l'institut le 26 février 1818, sous le nom d'*acide delphinique*. A la fin de la même année, je le trouvai dans les baies du *viburnum opulus*, où j'avais été conduit à le chercher d'après l'odeur que ces fruits exhalent lorsqu'on les écrase entre les doigts. Les baies de l'arbre cultivé dans les jardins contiennent moins d'acide que les baies de l'arbre qui croît spontanément dans les bois. J'ai cru observer que ce n'est qu'après la complète maturation que l'acide phocénique se forme.

La raison qui m'a déterminé à changer le nom d'acide delphinique en celui de phocénique, c'est le nom de phocénine que j'ai donné à la substance

ACIDE PHOCÉNIQUE.

de l'huile des dauphins et des marsouins, qui m'a fourni le premier acide que j'ai examiné. Si on n'eût pas appelé *delphine* l'alcali végétal du *delphinium*, j'aurais préféré ce nom à celui de *phocénine*, parce que le nom d'acide delphinique aurait été conservé.

DEUXIÈME SECTION.

DES PHOCÉNATES.

ARTICLE Ier.

Du phocénate de baryte.

281. On neutralise l'eau de baryte par l'acide Préparation. phocénique, et on laisse évaporer la liqueur spontanément.

282. 100 parties de phocénate de baryte en Composition beaux cristaux transparents, exposées au vide sec à la température de 20 à 25°, sont devenues opaques et friables. Au bout de 110 heures, elles avaient perdu 2,41 parties.

283. 0^g,200 de phocénate de baryte séchés dans le vide ont donné 0^g,138 de sulfate, qui représentent 0^g,09057, de base; donc

Acide. . . 100 Baryte. . . 82,77 qui contiennent 8,649 d'oxygène.

284. Lorsqu'on chauffe du phocénate de ba-

ryte humide dans une solution d'hydro-chlorate de chaux, une partie d'acide se dégage avec de l'eau; si le sel a été préalablement séché dans le vide, il se développe une odeur aromatique qui n'est nullement acide, et qui paraît provenir d'une altération de l'acide. Si on pèse og, 200 du phocénate qui a été chauffé sec dans un bain d'hydro-chlorate de chaux, et qu'on l'expose sur un bain de sable assez chaud pour que le sel commence évidemment à se décomposer, on pourra n'obtenir aucune perte sensible ; si alors on chauffe graduellement le sel à la lampe à esprit de vin, on verra qu'il éprouvera une demi-fusion, et qu'aussitôt il se colorera : dans cet état, il peut n'avoir perdu que og,001. Enfin, si on continue à le chauffer, il se manifestera une odeur aromatique d'huile de labiées sans odeur d'acide phocénique, et on obtiendra un résidu qui donnera os, 139 de sulfate de baryte, c'est-à-dire 0,09174 de baryte ; donc le phocénate était composé de

> Acide. . . 100 Baryte. . . 84,7 qui contiennent 8,89 d'oxygène.

Je pense que le premier résultat (279) doit être préféré à celui-ci.

Forme et cohésion.

285. Le phocénate de baryte est en gros cristaux transparents, incolores, d'un éclat gras. J'ai eu des polyèdres de la grosseur du pouce, qui m'ont

paru octaèdres. Ces cristaux se pulvérisent aisément par trituration.

286. Il est inodore quand il est conservé dans un petit flacon fermé; mais si le sel est humide et si l'atmosphère du vaisseau contient de l'acide carbonique, celui-ci déplace une portion d'acide qui rend l'atmosphère odorante. L'odeur de l'acide phocénique se manifeste quand on écrase le sel entre les doigts, ou quand on imprègne le papier, les étoffes, d'une solution de phocénate de baryte.

287. Il croque sous les dents ; il a une saveur chaude, piquante, alcaline, douceâtre, puis le goût de l'acide phocénique.

288. Le phocénate de baryte est légèrement al- Action sur le calin au papier de tournesol rouge.

289. 10⁸ de phocénate de baryte en gros cristaux mis dans 20g d'eau à 15° sont dissous. Si on fait concentrer doucement à pellicule sur un bain de sable, et qu'on place la capsule sur un poêle, sous une cloche, la température étant telle que la liqueur qui, à 15° serait visqueuse, soit suffisamment mobile pour permettre aux particules de cristalliser, on obtient de beaux polyèdres, et il se volatilise de l'eau.

290. 1 partie d'eau peut dissoudre, à 20°, 1 partie de phocénate de baryte.

291. Le phocénate de baryte n'est pas sensiblement déliquescent à l'air.

292. La solution de phocénate de baryte éten-

Odeur et saveur.

tournesol.

Action de l'eau.

due d'eau et ayant le contact de l'air, se décompose spontanément. Elle dépose du sous-carbonate de baryte, et des flocons; elle exhale l'odeur du fromage de Roquefort.

Distillation du phocénate de baryte sans le contact de l'air. 293. 0⁸,3 de phocénate distillé, dans un tube plein de mercure, se fondent et noircissent. — On obtient :

a Un résidu de sous - carbonate de baryte et de charbon ; dans une de mes expériences celuici pesait o^g,004 ;

b Un liquide jaune, orangé, très mobile, très odorant, qui n'est point acide, et qui ne se dissout pas, au moins sur-le-champ, dans l'eau de potasse;
c Un produit gazeux formé de 1^{ce} d'acide carbonique et de 27^{ce},5 d'hydrogène percarburé.

ARTICLE II.

Du phocénate de strontiane.

Préparation.

294. On le prépare en neutralisant l'eau de strontiane par l'acide phocénique.

295. La solution évaporée dans une atmosphère séchée par la chaux vive donne des cristaux prismatiques alongés, efflorescents.

296. La solution évaporée à l'air libre laisse un résidu dont la surface est comme vernie.

Composition

297. 100 parties de phocénate obtenues d'une solution qui a été évaporée à l'air libre perdent dans le vide sec 8,46 d'eau.

PHOCENATES.

298. 08,100 de ce phocénate chauffés dans un creuset de platine se fondent presque au moment où ils donnent des signes de décomposition. Il se dégage une odeur aromatique de labiées. Enfin il reste une quantité de base représentée par o^g, o63 de sulfate de strontiane.

Acide . . . 63,46 . 100 Strontiane. 36,54 . 57,58 qui contienn. 8,89 d'oxygène.

299. Il a l'odeur de l'acide phocénique, et un Propriétés. goût analogue à celui du phocénate de baryte.

300. Il est très soluble dans l'eau. - Lorsqu'on fait évaporer à siccité l'eau qui le tient en solution, et qu'on réduit le résidu en poudre fine, celle-ci, retirée du feu, présente un mouvement dont le résultat est la réunion des particules en petits grains.

ARTICLE III. solution de potasse

Du phocénate de chaux.

301. On neutralise l'acide phocénique dissous Préparation. dans l'eau par le sous-carbonate de chaux; on chauffe légèrement. La solution qu'on obtient, évaporée dans un air séché par la chaux, donne des cristaux prismatiques.

302. La solution évaporée à l'air libre cristallise en une masse formée de longues aiguilles blanches qui ont l'éclat de la chaux carbonatée fibreuse.

Composition

303. 100 parties de phocénate de chaux, obtenues d'une solution évaporée à l'air libre, ont perdu dans le vide sec 13,96, mais de l'acide s'était volatilisé avec l'eau.

304. 0⁸,100 de phocénate sec ont donné une quantité de base représentée par 0⁸,059 de sulfate de chaux, donc

Acide. . 75,515 . . 100 Chaux. . 24,485 . . 32,42 qui contiennent 9,129 d'oxyg.

Propriétés.

305. Il a des propriétés analogues à celles du précédent. Il est soluble dans l'eau.

ARTICLE IV.

Du phocénate de potasse.

Préparation.

306. On l'ebtient en mettant de l'acide phocénique en excès avec une solution de potasse ou de sous-carbonate de potasse. Par l'évaporation l'excès d'acide se sépare, et si la solution est trop étendue, il y a une quantité notable d'acide qui contribue à la neutralisation de l'alcali qui se dégage.

Composition

307. 0⁵,200 de phocénate de potasse ¹ décomposés par l'acide hydro-chlorique, ont donné 0⁸,110

11 avait été évaporé et redissous par l'alcool absolu, par ce moyen on en avait séparé du sous-carbonate de potasse.

PHOCÉNATES.

de chlorure de potassium, qui représentent o^s,069586 de potasse; donc

Acide. . 130,414 . 65,202 . 100 Potasse. 69,586 . 34,798 . 53,37 qui con. 9,046 d'oxyg.

308. En calculant la composition du phocénate de potasse d'après l'analyse du phocénate de baryte, on a

309. Il a une saveur piquante et légèrement alcaline avec un arrière-goût douceâtre d'acide phocénique. Il rétablit la couleur bleue du papier de tournesol. C'est un des sels les plus déliquescents que je connaisse : 0⁸,25 exposés dans une atmosphère caturée d'eau à 20°, étaient complétement liquéfiés trois heures après y avoir été mis ;

après 3 heures l'absorption était de.		08,09
24		0,30
		0,43

310. Le phocénate de potasse est très soluble dans l'alcool, puisqu'à la température de 20°, 100 parties d'alcool d'une densité de 0,792 en ont dissous 25,8 parties, et la solution n'était pas saturée.

ARTICLE V.

Du phocénate de soude.

311. On l'obtient en neutralisant du sous-car-

Préparation et propriétés.

Propriétés.

bonate de soude dissous dans l'eau par un excès d'acide phocénique. On fait évaporer à siccité. Le résidu dissous dans l'eau ne peut cristalliser spontanément quand l'air n'est pas très sec, parce que le phocénate de soude est très déliquescent. Une solution concentrée en sirop n'a pas cristallisé après avoir été exposée pendant huit jours dans une atmosphère où la température était de 20 à 26°; mais la température s'étant élevée à 52°, le phocénate a cristallisé en choux-fleurs; ces cristaux, après 12 heures, s'étaient liquéfiés en absorbant la vapeur d'eau atmosphérique.

ARTICLE VI.

Du phocénate de plomb.

ment liquéfiés trois heures aurès y avoir été mis ;

312. L'acide phocénique versé sur du massicot délayé dans un peu d'eau le dissout très bien. Si on fait évaporer au bain de sable cette solution, dans laquelle on entretient un excès d'acide phocénique, on obtient un résidu fusible qui est un phocénate neutre; car 0^g,650 de ce sel décomposés par l'acide nitrique ont donné 0^g,358 de massicot:

313. J'ai obtenu ce sel sous forme de belles lames transparentes, ductiles, en faisant évapo-

PHOCÉNATES.

rer une solution de phocénate de plomb dans le vide sec. 0⁸,200 ont donné 0⁸,111 de massicot :

Acide. . . 89 . 44,5 . 100 Massicot. . 111 . 55,5 . 124,7 qui contienn. 8,94 d'oxyg.

ARTICLE VII.

Du sous-phocénate de plomb.

314. Nous avons vu plus haut que l'acide phocénique est susceptible de perdre son eau d'hydratation en s'unissant à chaud au massicot sec. Si on applique l'eau froide à ces matières après qu'elles ont réagi, et si le massicot a été en excès, on obtient une dissolution qui, évaporée dans le vide sec, cristallise en petites aiguilles brillantes groupées en demi-sphère; ces aiguilles sont un sous-phocénate de plomb, dans lequel la quantité de base est triple de celle du sel neutre; car o^s,500 de ce sel décomposés par l'acide nitrique ont donné o^s,390 de massicot : donc

515. Ce sel a une faible saveur d'acide phocénique, et n'est pas très soluble dans l'eau; il attire l'acide carbonique de l'air; il n'est pas fusible.

114 LIV. II, CHAP. IV. PHOCENATES.

ARTICLE VIII.

Du phocénate d'ammoniaque.

516. Si on plonge une petite cloche contenant de l'acide phocénique hydraté dans un flacon de gaz ammoniaque sec, il se produit d'abord des cristaux sans qu'il y ait de fumée blanche, ce qui prouve que la tension de l'acide à la température ordinaire est bien faible. L'absorption continue lentement, et les cristaux se réduisent en un liquide épais parfaitement incolore, et de la plus belle transparence D'après cela, il est vraisemblable qu'il existe deux phocénates d'ammoniaque, l'un concret et l'autre liquide. LIV. II, CHAP. V. ACIDE BUTIRIQUE. 115

CHAPITRE V.

DE L'ACIDE BUTIRIQUE ET DES BUTIRATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE BUTIRIQUE.

§ I. Composition.

317. L'acide butirique, analysé à l'état de butirate de plomb sec, a donné

			en poid	s.			en vol.
			~	5			m
Oxygène.			 30,17				1
Carbone.							
Hydrogèn							

318. 100 parties d'acide sec neutralisent une quantité de base qui contient 10,3 d'oxygène; conséquemment dans les butirates neutres l'oxygène de l'acide est sensiblement à celui de la base comme 5:1. D'après cela, et en admettant que l'acide butirique est formé en volume de

Oxygène		•			•		1
Carbone							2,67
Hydrogène.							
							8.

LIV. II, CHAP. V.

sa composition sera

		e	ena	atom	es		en poids.	
			0	~	2			
Oxygène.				3			300 30,585	
Carbone.				8			612,24 62,417	
Hydrogèn	e.			11			68,64 6,998	
							980,88	

Composition de l'hydrate. 319. Lorsqu'on met 0⁸,500 d'acide butirique hydraté d'une densité de 0,9675 avec 5 à 6⁸ de massicot sec, à la température de 18°, l'union des corps a lieu presque instantanément avec dégagement de chaleur. Si l'on fait chauffer, il se dégage de l'eau, qui serait plutôt alcaline qu'acide ; la perte est de 0⁸,052; conséquemment l'hydrate est formé de

Ac. butirique sec. 0,448 . 100 Eau. 0,052 . 11,6 qui contienn. 10,31 d'oxyg.

quantité qui est sensiblement le tiers de l'oxygène de l'acide sec 1.

¹ Si on admet que l'eau dégagée est produite aux dépens de l'hydrogène de l'acide butirique et aux dépens de l'oxygène du massicot, la partie de l'acide qui reste fixée au plomb sera formée de

				ŧ	en poids.					(en vol.
				-	~					1	~~
Oxygène.					36,700			•			1
Carbone.					56,950						2,04
Hydrogèn	e.				6,350				•		2,77

ACIDE BUTIRIQUE.

§ II. Propriétés physiques.

320. Il est liquide à la température ordinaire, très mobile, semblable à une huile volatile; il ne se congèle pas à 9° au-dessous de 0; il exige une température plus élevée que 100° pour entrer en ébullition; il peut être distillé sans décomposition.

321. A 10° sa densité est de 0,9675.

322. Il est incolore; son odeur a de l'analogie avec celles de l'acide acétique et du beurre fort, et par conséquent avec l'odeur de l'acide phocénique; cependant elle est moins forte que celle de ce dernier, et quand on la connaît il est très facile de l'en distinguer. Mis sur une lame de verre, il s'évapore en totalité; jeté sur du papier collé, qui n'imbibe pas l'eau sur-le-champ, il y fait une tache grasse qui répand une odeur de beurre, ou de fromage de Gruyère, suivant quelques personnes. La tache disparaît par la raison que l'acide s'évapore.

323. L'acide butirique a une saveur acide très forte, très piquante, et un arrière-goût douceâtre qui n'est pas aussi prononcé que celui de la vapeur d'acide phocénique. Comme celui-ci, il blanchit les parties de la langue où on l'a appliqué.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'acide soit altéré.

324. L'eau le dissout en toutes proportions ; et

Action de l'eau. ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'une dissolution formée de 2 parties d'acide et de 1 partie d'eau a une densité de 1,00287 (car un flacon contenant 1^g,398 d'eau contient 1^g,402 de dissolution acide à la température de 7°).

325. L'alcool d'une densité de 0,794 le dissout

en toutes proportions : la dissolution a une odeur

éthérée de pomme de reinette, qui devient de plus

en plus marquée avec le temps.

Action de Palcool.

Action de l'acide sulfurique.

Action de l'acide nitrique.

Action du

Action du potassium.

Action de la graisse de porc. qu'il décompose l'eau de l'hydrate. 330. L'acide butirique s'unit facilement à la graisse de porc fondue. Cette combinaison a tant de ressemblance avec le beurre quand elle est figée, par son odeur et sa saveur, que plusieurs personnes à qui j'en ai fait goûter y ont été trompées. Mais ce qui distingue ce *beurre artificiel* du

326. L'acide sulfurique concentré le dissout à 15°
sans altération; il y a élévation de température.
327. L'acide nitrique marquant 35° à l'aréomètre

le dissolution exhale une légère odeur éthérée.

328. L'acide butirique se comporte avec le fer comme l'acide phocénique, si ce n'est que la dissolution ne précipite que très peu par l'eau, et que le précipité m'a paru se redissoudre dans un excès de ce liquide.

329. Le potassium qu'on fait passer sur le mercure dans une cloche qui contient de l'acide butirique produit une effervescence assez vive, parce qu'il décompose l'eau de l'hydrate.

ACIDE BUTIRIQUE.

beurre ordinaire, c'est qu'il perd tout son acide par sa simple exposition à l'air. La graisse qui contient de l'acide butirique en excès a une saveur sucrée très sensible.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'acide est altéré.

331. L'acide butirique distillé avec le contact de l'air se comporte comme l'acide phocénique.

332. Il brûle à la manière des huiles volatiles.

333. La solution d'acide butirique dans l'acide sulfurique, chauffée à 100°, ne se colore que très peu; à une température plus élevée, elle entre en ébullition, de l'acide butirique se dégage avec un peu d'acide sulfureux. La liqueur noircit plu lentement que la solution sulfurique d'acide phocénique (276), et elle donne beaucoup moins de charbon.

§ V. Nomenclature.

334. Le nom spécifique de cet acide est dérivé de *butirum*, beurre.

§ VI. Siége et Histoire.

335. J'annonçai l'existence de l'acide butirique dans le savon de beurre et dans le *lait de beurre* à l'Institut, le 19 septembre 1814; mais ce n'est que dans l'année 1818 que je parvins à l'isoler des acides caproïque et caprique. *Voyez* liv. III, chap. 1.

LIV. II, CHAP. V.

DEUXIÈME SECTION.

DES BUTIRATES.

ARTICLE 1er.

Du butirate de baryte.

Préparation.

336. On neutralise de l'eau de baryte par l'acide butirique : la solution évaporée spontanément cristallise en longs prismes aplatis.

Composition

337. 100 parties de butirate qui avaient été préalablement exposées à l'air sec ont perdu dans le vide sec à la température de 20 à 25°,

338. Le butirate exposé dans un bain bouillant d'hydro-chlorate de chaux n'a rien laissé dégager. Chauffé avec précaution dans un creuset jusqu'à ce qu'il ait été fondu en verre transparent, il n'a rien perdu. o^s,400 de ce butirate ont donné o^s,301 de sulfate de baryte, qui représentent o^s,1975 de base; donc

Acide. . 0,2025 . 50,625 . 100 Baryte. . 0,1975 . 49,375 . 97,58 qui con. 10, 197 d'oxyg.

339. Il cristallise en prismes aplatis de 0,"001

Forme.

à 0^m,002 de largeur et de 0^m,032 de longueur ; ils sont transparents , flexibles comme plusieurs sels ammoniacaux ; ils ont un éclat gras. Ils conservent leur transparence dans le vide sec.

340. Le butirate de baryte a une odeur forte de beurre frais.

Sa saveur est alcaline, chaude, barytique avec le goût du beurre.

341. A la température de 10°, une solution aqueuse saturée de butirate de baryte est formée de

342. Une parcelle de butirate de baryte jetée sur l'eau, s'y meut avec rapidité comme le fait un petit morceau de camphre: elle finit par être dissoute.

343. La solution de ce sel est légèrement alcaline au papier rouge de tournesol. L'acide carbonique, en en précipitant des atomes de sous-carbonate de baryte, met une portion d'acide butirique en liberté.

344. 10⁸ de butirate de baryte sec ont été mis pendant trois jours en contact avec 70⁸ d'alcool à 5°.

345. 10^g,025 de solution évaporée ont laissé 0^g,025 de résidu sec.

346. 55^s de solution alcoolique de butirate ont été distillés. Le produit n'avait pas d'action sur le tournesol ; cependant, l'ayant concentré sur la baryte, il fournit o^s, o1 de butirate sec, entièrement

Action de l'alcool d'une densité de 0,792.

Action de l'eau.

Odeur et saveur.

LIV. II, CHAP. V.

soluble dans l'eau froide. Conséquemment l'alcool avait séparé de l'acide butirique du butirate de baryte.

347. Le butirate indissous dans l'alcool a été dissous dans l'eau, excepté une trace de sous-carbonate de baryte.

348. J'ai conservé du butirate de baryte pendant neuf ans à l'état solide, sans rien observer qui annonçât quelque altération sensible, abstraction faite de la petite quantité de carbonate qui avait été produite par l'acide carbonique de l'air.

549. La dissolution aqueuse de butirate de baryte ne m'a pas paru éprouver de changement sensible, au moins pendant le temps où le phocénate de baryte se décompose.

Distillation du butirate de baryte. 550. 0⁵,3 de butirate de baryte ont été distillés dans un petit tube de verre préalablement rempli de mercure, et communiquant à une cloche graduée, pleine de ce métal; le sel s'est fondu, il a dégagé des gaz et une vapeur blanche qui s'est condensée en un liquide jaune. La distillation a été commencée à la lampe à esprit de vin, et achevée au charbon ; le tube a été porté au rouge cerise. Ce n'est qu'à cette dernière époque de l'opération que le résidu a noirci sensiblement, parce qu'un peu de charbon a été mis à nu; en cela le butirate de baryte diffère du phocénate de même base, qui noircit très promptement par l'action de la chaleur. C'était un mélange de sous-carbonate de baryte

A. Résidu.

BUTIBATES.

et de charbon : celui-ci n'était qu'en très petite quantité, car il pesait 08,001.

Il était jaune-orangé, très mobile; son odeur, B. Liquide. extrêmement forte, était celle des plantes aromatiques de la famille des labiées : plusieurs personnes ont cru reconnaître l'odeur de l'absinthe ou celle du coing. Le papier de tournesol sec qu'on y a fait passer n'a pas été rougi. Le potassium m'a paru en dégager lentement de l'hydrogène, mais en très petite quantité. Le volume de ce liquide était sensiblement égal à celui du produit liquide du phocénate de baryte.

Il était formé de 14ee, 3 d'hydrogène percarburé C. Produit et de oce,5 d'acide carbonique.

ARTICLE 11.

Du butirate de strontiane.

351. Elle est la même que celle du butirate de Préparation. baryte.

352. 0^g, 1 de butirate de strontiane sec a été Composition chauffé dans un creuset de platine : il a roussi presque au même instant où il s'est fondu. Le résidu a donné 08,072 de sulfate de strontiane, qui représentent og,04058 de strontiane.

Acide. . . . 59,42 . . 100 Strontiane . 40,58 . . 68,3 qui contienn. 10,55 d'oxygène.

353. Son odeur est analogue à celle du butirate de baryte.

gazeux.

Odeur.

LIV. II, CHAP. V.

Forme.

124

354. Il cristallise en longs prismes aplatis, semblables à ceux du butirate de baryte.

Action de l'eau.

355. A 4° une solution saturée de ce sel est formée de

ARTICLE III.

Du butirate de chaux.

Préparation.

356. Elle est la même que celle du butirate de baryte.

Composition

357. 0^s, 100 de butirate de chaux bien sec, chauffés dans un creuset de platine, se sont fondus, ont exhalé une odeur d'huile essentielle de labiées et ont laissé une quantité de base représentée par o^s,065 de sulfate de chaux; donc

Odeur.

358. Son odeur est analogue à celle du butirate de baryte.

Forme.

359. Il cristallise en aiguilles ou en prismes très minces parfaitement transparents.

Action de Peau. 360. A 15° une solution saturée de ce sel est formée de

Cette solution cristallise si abondamment par

BUTIRATES.

la chaleur, qu'elle se prend en masse. Les cristaux sont redissous complétement lorsque les matières sont revenues à la température de 15°. Pour bien observer ces effets, il faut introduire la solution dans un tube de verre étroit que l'on scelle à la lampe. En chauffant d'abord la partie inférieure du tube avec la flamme d'une allumette, puis la partie supérieure, on voit les cristaux se former de bas en haut, sans qu'on puisse attribuer la cristallisation à l'évaporation du liquide. Après que les cristaux sont formés, on peut renverser le tube sans qu'il tombe de liquide; enfin en plongeant le tube dans l'eau froide les cristaux sont redissous.

361. 2 parties de butirate de chaux et 3 parties de butirate de baryte dissoutes dans l'eau donnent, par l'évaporation spontanée, des cristaux octaèdres formés par les deux butirates.

ARTICLE IV.

Du butirate de potasse.

362. On le prépare en neutralisant de l'eau Préparation. de potasse ou du sous-carbonate de potasse par l'acide butirique dissous dans l'eau.

363. 0⁸,100 décomposés par l'acide hydro-chlo- Composition rique ont donné o⁸,060 de chlorure de potassium, qui représentent o⁸,03796 de potasse; donc

LIV. II, CHAP. V.

Odeur et saveur. 126

364. Il a l'odeur des butirates, une saveur douceâtre, et le goût du beurre.

365. Il ne cristallise que confusément en chouxfleurs, et à une température de 25 à 30°.

366. Il est très déliquescent. À 15°, 100 parties d'eau ont dissous 125 de butirate de potasse, et la solution n'était pas saturée.

367. Si on dissout 500 parties de butirate de potasse (qui contiennent 307 parties d'acide) dans 400 parties d'eau, et si on y ajoute 115 d'acide butirique hydraté (qui contiennent 102 d'acide), on obtient une solution qui à froid n'a aucune action sensible sur le papier bleu de tournesol sec, quoiqu'elle contienne en sus du point de neutralisation $\frac{1}{3}$ de la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser son alcali.

368. Si on approche du feu le papier de tournesol, celui-ci devient parfaitement bleu dans la partie qui est imprégnée de butirate. Si alors on ajoute de l'eau sur cette même partie, elle devient rouge; en faisant chauffer le papier pour volatiliser l'eau, la couleur bleue reparaît; et en l'humectant de nouveau, il redevient rouge. On peut répéter ces changements alternatifs un assez grand nombre de fois; cependant il arrive un instant où ils ne se reproduisent plus, parce que tout l'acide en excès a été volatilisé.

369. La liqueur dont je parle ne dissout pas à froid le sous-carbonate de potasse calciné ; mais

Forme.

Action de l'eau.

Action du butirate de potasse sur l'acide butirique.

BUTIRATES.

à chaud elle le dissout avec effervescence. Quand on y ajoute de l'eau, elle acquiert la propriété de rougir le papier de tournesol et de dissoudre avec effervescence le sous-carbonate de potasse.

370. Les expériences que je viens de rapporter font voir, 1° que la couleur rouge du tournesol fixée au papier a pour l'alcali, qui la rend bleue, une affinité plus puissante que l'acide butirique qui est en excès dans la solution concentrée du butirate de potasse;

2° Que l'eau ajoutée à cette solution fait prédominer au contraire l'affinité de l'acide butirique sur celle de la couleur du tournesol;

3º Que l'eau ajoutée étant ensuite soustraite par une évaporation lente, l'acide butirique qui s'était uni à l'alcali du tournesol est remis en liberté parce que le principe colorant se recombine à cette base.

ARTICLE V.

Du butirate de soude.

371. On le prépare comme le précédent.

372. 08,100 de butirate de soude qui avait été Composition séché jusqu'à ce qu'il ne perdît plus rien par une chaleur insuffisante pour le décomposer, a donné 08,54 de chlorure de sodium, qui représentent

Préparation.

LIV. II, CHAP. V.

08,02878 de soude; donc

Acide. . 71,22 . . 100 Soude. . 28,78 . . 40 qui contiennent 10,23 d'oxygène.

Propriétés.

128

373. Elles sont analogues à celles du butirate de potasse; mais il est moins déliquescent.

ARTICLE IV.

Du butirate de plomb.

374. Lorsqu'on fait évaporer une solution de butirate de plomb, dans laquelle on entretient un excès d'acide, on obtient un résidu fusible qui est un butirate neutre.

375. La solution de butirate neutre, évaporée dans le vide sec, cristallise en très fines aiguilles soyeuses. 0⁶,200 de ces aiguilles décomposés par l'acide nitrique ont donné 0⁶,121 de massicot; donc

Acide. . . 39,5 . . 100 Massicot. . 60,5 . . 153,16 qui contiennent 10,95 d'oxyg.

375 bis. Le butirate neutre de plomb, distillé dans un tube de verre plein de mercure, donne de l'eau, très peu d'huile odorante, en comparaison de la quantité d'huile qu'on obtient du butirate de baryte, du gaz carbonique, de l'hydrogène percarburé. Le premier de ces gaz est au second, en volume, :: 9 : 1. Le résidu de la distillation est un mélange de massicot et de plomb.

BUTIRATES.

ARTICLE VII.

Du sous-butirate de plomb.

376. J'ai décrit (318) les phénomènes que présente l'acide butirique hydraté lorsqu'il est en contact avec un excès de massicot. Si on applique l'eau froide au résultat de l'action de ces corps, on obtient une dissolution qui, évaporée dans le vide sec, laisse un butirate qui contient trois fois plus de base que le butirate neutre; car o^s,500 de ce butirate, décomposés par l'acide nitrique, ont donné o^s,405 de massicot

377. Le sous-butirate de plomb ne se fond pas au feu; sa saveur est faible : il ne m'a pas paru très soluble dans l'eau. Cette solution absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air.

378. Il est remarquable que l'acide butirique et l'acide phocénique ont cette analogie avec l'acide acétique, que leur sous-sel de plomb contient trois fois autant de base que leur sel neutre.

LIV. II, CHAP. V.

ARTICLE VIII.

Du butirate de cuivre.

Composition

379. 100 parties de butirate de cuivre cristallisé exposées pendant un mois au vide sec, perdent à peine 1 partie. Le sel conserve sa forme et sa couleur, seulement sa transparence est altérée.

380. 0⁶,100 de butirate qui avait été exposé au vide sec, décomposés par l'acide nitrique, ont donné 0⁸,030 d'oxyde de cuivre brun. Il suit de là que le sel contient de l'eau de cristallisation, car d'après la composition du butirate de baryte, 100 d'acide butirique sec doivent saturer 53,04 d'oxyde, au lieu de 42,85 parties que donne l'analyse. Si on calcule la composition du butirate de cuivre que j'ai analysé, il devait être formé de

Eau			13,21	qui contiennent	11,74	d'oxyg.
Acide.			56,79			
Oxyde.			30,00		6,05	

Forme.

381. Haüy a décrit de la manière suivante la forme des cristaux de butirate de cuivre.

¹ Je préviens que les cristaux de butirate de cuivre que je décris ici ont été préparés il y a huit ans, époque où je n'avais point encore de procédé sûr pour obtenir l'acide butirique à l'état de pureté ; je n'affirme donc pas qu'on doive les considérer comme un sel aussi pur que tous les autres butirates qui font le sujet de cette section.

BUTIRATES.

« La forme la plus composée de ces cristaux » est celle d'un prisme à huit pans terminé de » chaque côté par une base oblique, avec trois » facettes dont chacune remplace une des arêtes si-» tuées au contour de cette base. La figure repré-» sente la moitié supérieure d'un de ces cristaux. » Les lettres c, d, f, g indiquent les quatre pans » du prisme situés en avant; a, la base oblique; b, » l'une des facettes additionnelles qui est tournée » du même côté; h et n, deux autres facettes situées » du côté opposé; les pans d, g paraissent perpen-» diculaires l'un sur l'autre. »

382. Lorsqu'on expose à 100° une solution de butirate de cuivre dans l'eau, elle se trouble et dépose une matière bleue qui se convertit en oxyde brun qu'on peut dissoudre complétement dans l'acide acétique. Si l'on distille la solution de butirate séparée de son dépôt, on obtient de l'acide butirique dans le récipient ; et en faisant évaporer à plusieurs reprises le résidu de la distillation, on finit par volatiliser tout l'acide, et précipiter toute la base. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'on peut exposer les cristaux de butirate de cuivre à la température de 100° pendant plusieurs heures sans qu'ils éprouvent le moindre changement sensible.

ARTICLE IX.

Du butirate de zinc.

383. L'acide butirique étendu d'eau dissout à froid le sous-carbonate de zinc avec effervescence. La liqueur rougit le papier de tournesol, lors même qu'elle est restée un mois en contact avec un excès de carbonate.

384. La solution filtrée, évaporée dans le vide sec, donne des cristaux brillants, lamelleux, qui ont l'odeur et la saveur des butirates.

385. 0⁵, 100 de cristaux exposés pendant un mois au vide sec, décomposés par l'acide nitrique et la calcination, ont donné 0⁵,035 d'oxyde; conséquemment le butirate de zinc est formé de

Acide. . . 65. . . 100 Oxyde.. . 35. . . 53,84 qui contiennent 10,69 d'oxygène.

386. La solution de butirate de zinc se trouble avant de bouillir. Par la concentration, il se volatilise de l'acide butirique, et il se dépose une matière blanche qui est ou un sous-butirate ou de l'oxyde. Enfin on obtient un résidu qui se fond à une légère chaleur, mais qui est évidemment mêlé d'une matière infusible, soit du sous-butirate, soit de l'oxyde de zinc pur. Si l'on ajoute de l'eau au résidu, et qu'on le fasse chauffer doucement, il se dégage encore de l'acide butirique, et on finit

BUTIRATES.

par obtenir une matière infusible, qui retient d'autant moins d'acide qu'elle a été traitée un plus grand nombre de fois par l'eau et la chaleur. Dans une de mes expériences le résidu était formé de

ARTICLE X.

Du butirate d'ammoniaque.

387. L'acide butirique hydraté se comporte avec le gaz ammoniaque de la même manière que l'acide phocénique. Il se produit des cristaux qui finissent par se réduire en un liquide épais, transparent et incolore. Il existe donc probablement un butirate concret et un butirate liquide.

388. J'ai observé qu'à la longue le butirate liquide se prend en aiguilles, au moins quand on l'abandonne dans une atmosphère de gaz ammoniaque.

gène; conséquemment dans les caproates neutres l'oxygène de l'acide est sensiblement à celui de la base : : 3 : 1. D'après cela, et en admettant que l'acide caproique est formé en volume de

CHAPITRE VI.

DE L'ACIDE CAPROÏQUE ET DES CAPROATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE CAPROÏQUE.

§ I. Composition.

389. L'acide caproïque , brûlé à l'état de caproate de plomb sec , a donné

dadone probab	en poids.	en vol.
aliteral atoriter	in	~~~
Oxygène	22,67	1
Carbone	68,33	3,94
Hydrogène	9,00	6,33

390. 100 parties d'acide caproïque sec neutralisent une quantité de base qui contient 7,5 d'oxygène; conséquemment dans les caproates neutres l'oxygène de l'acide est sensiblement à celui de la base :: 3 : 1. D'après cela, et en admettant que l'acide caproïque est formé en volume de

Oxygène.				•		•	•	•	•	1
Carbone										4
Hydrogène					•				•	6,334

sa composition sera

	en	aton	ne	5.	en poids.
Oxygène		3			300,00 22,439
					918,36 68,692
					118,56 8,869
					1336,92 100,000

391. Lorsqu'on met 0^g,551 d'acide caproïque ^{Composition} hydraté d'une densité de 0,922 avec 5 à 6^s de massicot, les corps s'unissent en dégageant de la chaleur. En faisant chauffer les matières, il se dégage o^g,043 d'eau qui serait plutôt alcaline qu'acide; conséquemment l'hydrate est formé de

Acide. . 508 . . 100 Eau. . . 43 . . 8,660 qui contiennent 7,698 d'oxygène;

quantité qui est un peu plus forte que le tiers de la quantité d'oxygène contenue dans l'acide '.

' Si on admet que l'eau dégagée est produite aux dépens de l'hydrogène de l'acide caproïque et aux dépens de l'oxygène du massicot, la partie de l'acide qui reste fixée au plomb sera formée de

		•	en poie	ls.				en vol.
			~	2			1	~~
Oxygène			28,20					1
Carbone			63,44					2,94
Hydrogène			8,36					4,75

§ II. Propriétés physiques.

390. Il est liquide à la température ordinaire, très mobile, semblable à une huile volatile; il ne se congèle pas à 9° au-dessous de 0 : il peut être distillé sans décomposition.

391. A 26°, sa densité est de 0,922; car un flacon contenant 0^g,647 d'eau, contient 0^g,597 d'acide caproïque.

592. Il est incolore ; son odeur est celle de l'acide acétique très faible, ou plutôt celle de la sueur ; il n'a rien qui rappelle l'odeur de l'acide butirique.

393. Il a une saveur acide piquante, et un arrière-goût douceâtre qui est plus prononcé que celui de l'acide butirique. Il blanchit les parties de la langue sur lesquelles on l'a appliqué.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'acide soit altéré.

Action de l'eau. 394. L'eau n'en dissout qu'une très petite quantité; car, à la température de 7°, 0^s, 14 d'acide ayant été agités avec 13^s, 40 d'eau n'ont pas été complétement dissous; conséquemment 100 parties d'eau n'ont pas dissous complétement 1,04 partie d'acide.

Action de l'alcool. 395. L'alcool d'une densité de 0,794 le dissout en toutes proportions. 396. Il s'unit à l'acide sulfurique concentré avec dégagement de chaleur. L'eau qu'on ajoute à la solution en sépare une portion d'acide caproïque.

397. L'acide nitrique marquant 35° à l'aréomètre le dissout difficilement à froid, et ne paraît pas l'altérer.

398. Il se comporte avec le fer à la manière de l'acide phocénique.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'acide est altéré.

399. L'acide caproïque distillé avec le contact de l'air se comporte comme l'acide phocénique.

400. Il brûle avec flamme comme les huiles volatiles.

401. La solution sulfurique d'acide caproïque chauffée à 100° ne se colore que très peu : à une température plus élevée, elle se colore plus tôt que la solution sulfurique d'acide butirique; elle entre en ébullition, et l'acide caproïque se dégage avec un peu d'acide sulfureux. Le résidu de charbon est plus abondant que celui de la solution sulfurique d'acide butirique.

§ V. Préparation.

402. Voyez livre III, chapitre I.

§ VI. Nomenclature.

403. Caproïque, est dérivé de capra, chèvre.

§ VII. Siége.

404. Il se trouve dans le savon des beurres de vache et de chèvre.

§ VIII. Histoire.

405. Je le découvris en 1818.

DEUXIÈME SECTION.

DES CAPROATES.

ARTICLE 1er.

Du caproate de baryte.

Composition

'406. Du caproate de baryte en lames, d'un blanc d'émail, ayant été exposé au vide sec pendant huit jours, n'a rien perdu.

407. 0⁵,100 de caproate sec ont été mis dans un creuset de platine, et chauffés à la lampe à alcool; le sel s'est parfaitement fondu, sans donner aucun signe d'altération; ce n'est que peu à peu qu'il a noirci et dégagé une odeur aromatique très prononcée. Le sous-carbonate de baryte restant a produit 0⁵,064 de sulfate, qui représentent 0,⁵0419 de base, donc

408. Lorsque la température à laquelle on expose la solution de caproate de baryte est à 18° ou au-dessous, le sel cristallise en lames dont quelques unes sont hexagonales. Ces lames sont très brillantes tant qu'elles sont humides; mais exposées à l'air, elles s'effleurissent et présentent alors l'aspect gras du talc. Elles sont souvent groupées en crêtes de coq; j'en ai obtenu de o^m,01 à o^m,03 de longueur.

409. Lorsque la température à laquelle on expose la solution de caproate de baryte est de 30° et même au-dessous, le sel cristallise en aiguilles de 0^m,01 à 0^m,025 de longueur, qui se groupent de diverses manières.

410. Son odeur est celle de l'acide caproïque, quand le caproate est humide et exposé à l'air. Il a une saveur alcaline, barytique, et le goût de l'acide caproïque.

411. 100 parties d'eau à 10°,5 dissolvent 8,02 parties de caproate de baryte.

ARTICLE II.

Du caproate de strontiane.

412. 0⁸,100 de cristaux en lames effleuries, qui Composition ne perdaient rien à la température de 100°, chauffés dans un creuset de platine, se sont fondus en exhalant une forte odeur de labiées. Ils ont laissé une quantité de base représentée par 0⁸,058 de

Odeur et saveur.

Action de

l'eau.

Forme.

LIV. II, CHAP. VI.

sulfate de strontiane, qui contiennent 0^g,0348 de base; donc

Acide caproïque. 67,31 . 100 Strontiane. . . . 32,69 . 48,56 qui contienn. 7,50 d'oxyg.

Forme.

140

413. Le caproate de strontiane cristallise en lames de o^m,03 à o^m,04 de longueur, qui sont transparentes tant qu'elles restent dans la dissolution où elles se sont formées; mais par leur exposition à l'air elles deviennent d'un blanc d'émail.

Odeur et saveur.

414. Elles sont les mêmes que celles du butirate de baryte.

Action de l'eau. 415. A 10°, 100 parties d'eau ont dissous 9,05 parties de caproate de strontiane.

ARTICLE III.

Du caproate de chaux.

Composition

416. 0^g,100 de caproate de chaux se sont fondus, ont exhalé une forte odeur de labiées, et ont laissé une cendre qui a donné 0^g,050 de sulfate de chaux, ou 0^g,02077 de base.

Acide. . 79,23 . . 100 Chaux. . 20,77 . . 26,22 qui contiennent 7,36 d'oxyg.

Forme.

417. Le caproate de chaux est en lames très brillantes parmi lesquelles on en distingue de carrées.

Action de l'eau. 418. A 14°, 100 parties d'eau ont dissous 2,04 parties de caproate de chaux.

ARTICLE IV.

Du caproate de potasse.

419. On neutralise le sous-carbonate de potasse Propriétés. par l'acide caproïque à chaud, puis on abandonne la liqueur à l'air.

420. 08,100 de caproate de potasse, qui ne déga- Composition geait pas d'eau quand on l'exposait dans un tube de verre à une température voisine de celle où il s'altère, décomposés par l'acide hydrochlorique, ont donné o^s,047 de chlorure de potassium, qui représentent o^g,0297 de potasse.

Acide. . . 70,26 . . 100 Potasse. . 29,75 . . 42,30 qui contiennent 7,17 d'oxyg.

421. La solution évaporée se prend en une masse Propriétés. gélatineuse de la plus belle transparence. Cette masse exposée à l'action de la chaleur devient d'un blanc d'émail.

ARTICLE V.

Du caproate de soude.

422. On le prépare comme le précédent. Préparation. 423. 0°, 100 de caproate de soude, qui ne dé- Composition gageait pas d'eau quand on le chauffait dans un tube de verre, avant de se décomposer, a donné

142 LIV. II, CHAP. VI. CAPROATES.

o^g,041 de chlorure de sodium, qui représentent 0^g,0213 de soude, donc

Acide. . . 78,15 . . 100 Soude. . . 21,85 . . 27,96 qui contiennent 7,15 d'oxyg.

Préparation.

424. A l'air, sa solution concentrée se prend en une masse blanche qui paraît être effleurie.

ARTICLE VI.

Du caproate d'ammoniaque.

425. L'acide caproïque hydraté se comporte avec le gaz ammoniaque comme l'acide butirique. Il y a donc probablement un caproate concret et un caproate liquide. LIV. II, CHAP. VII. ACIDE CAPRIQUE. 143

CHAPITRE VII.

DE L'ACIDE CAPRIQUE ET DES CAPRATES.

PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACIDE CAPRIQUE.

§ I. Composition.

426. L'acide caprique analysé à l'état de caprate de plomb sec a donné

		(en vol.				
						n	
Oxygène.			16,25			1	
Carbone							
Hydrogèn							

427. Si on admet que 100 parties d'acide sec neutralisent une quantité de base qui contient le tiers de son oxygène, et de plus que l'acide sec est formé en volume de

Oxygène.									1
Carbone.									
Hydrogèn	e.		•						9,63

L'acide sera formé de

	6	n a	atom	es			en	poie	ls.
		1	~	2			-	~	
Oxygène			- 3	•		300	•		16,142
Carbone			18			1377,54			74,121
Hydrogène			29			180,96	•		9,737
						1858,50	-		100,000

Dans cette hypothèse, 100 d'acide neutraliseraient dans les bases 5,38 d'oxygène. Or, au lieu de cette quantité, j'ai trouvé 5,89 pour le caprate de baryte, quantité qui multipliée par 3=17,67, ce qui diffère très sensiblement de la proportion des éléments de l'acide déterminée par l'expérience. J'aurais bien désiré pouvoir répéter mon analyse; mais cela m'a été impossible, n'ayant eu que 2^s d'acide caprique hydraté à ma disposition pour toutes les expériences auxquelles je l'ai soumis.

Composition de l'acide caprique hydraté d'une densité de 0,9103. 428. 0[§],550 d'acide caprique hydraté mis avec 5[§] de massicot s'y sont rapidement unis en dégageant de la chaleur. En faisant chauffer les matières, il s'est volatilisé o[§],038 d'une eau qui n'était ni odorante ni acide: donc

Acide caprique. 0,512 . . 100 Eau. 0,038 . . 7,4 qui cont. 6,596 d'oxygène.

Telle est la composition de l'acide dont je vais examiner les propriétés. Il n'est pas douteux que si je l'eusse soumis au même traitement que les acides phocénique, butirique et caproïque hy-

ACIDE CAPRIQUE.

dratés, j'aurais obtenu un hydrate dont l'oxygène de l'eau eût été le tiers de l'oxygène de l'acide.

§ II. Propriétés physiques.

429. De l'acide caprique hydraté renfermé dans un petit flacon qu'il remplissait entièrement à la température de 23°, était liquide à 11°,5; mais le flacon ayant été ouvert et l'acide ayant été agité, sur-le-champ celui-ci s'est congelé en petites aiguilles absolument incolores, qui à 16°,5 ont conservé leur état solide; à 18, elles étaient complétement liquéfiées.

430. A la température de 18°, l'acide caprique hydraté avait une densité de 0,9103, car un flacon qui contenait 0⁸,647 d'eau contenait 0⁸,589 d'acide caprique.

431. L'acide caprique a l'odeur de l'acide caproïque avec une légère odeur de bouc; sa saveur est acide, brûlante, avec un léger goût de bouc. C'est cette dernière propriété qui distingue sa saveur de celle de l'acide caproïque.

§ III. Propriétés chimiques.

432. Il est très peu soluble dans l'eau à la température de 20°. 10⁸ de ce liquide ont dissous 0⁸,01 d'acide hydraté. Ayant ajouté 0⁸,005, la solution n'était pas complète au bout d'un mois : d'où il suit que 100 parties d'eau ne peuvent dissoudre complétement 0,15 partie d'acide caprique.

LIV. II, CHAP. VII.

433. Il est soluble dans l'alcool en toutes proportions.

§ IV. Préparation.

434. Voyez livre III, chapitre 1.

§ V. Nomenclature. 435. Caprique est dérivé de capra, chèvre.

ndo 6.º21 à lup serologia tranchesde sollingia -1002 maiche solle § VI. Siége.

436. Il se trouve dans le savon du beurre de vache.

obige b obc. to the \$ VII. Histoire. to the astrony hap

proiqué avec ane légère odeur de houe ; sa saveur

est acide : brûlante, avec un legar goût de boure.

capitque.

437. Je le découvris en 1818.

01

-RA GA ODGUIDEUXIÈME SECTION. OTION JEST

DES CAPRATES.

S 111. Propriélée chimiques.

perature de 20°. 10° de ce liquide out dissous o', o i l'acide hydrate, styrad sh starqaD 005, 12 solution

Préparation.

438. On neutralise l'eau de baryte par l'acide caprique hydraté.

CAPRATES.

439. 100 parties de caprate de baryte en cris- Composition taux, exposées pendant quatre-vingt-seize heures au vide sec, ont perdu 2,2 : les cristaux avaient conservé leur éclat. Le sel ayant été pulvérisé, puis exposé pendant quatre-vingt-seize heures au vide sec, n'a plus diminué de poids.

440. 08,100 de caprate de baryte sec chauffés dans un petit creuset de platine se sont ramollis, et ont en même temps exhalé une odeur grasse et empyreumatique mêlée d'une odeur de bouc ; bientôt après le sel s'est fondu, s'est coloré, et a ex halé une odeur aromatique de labiées. Le souscarbonate restant a donné o^s,055 de sulfate, qui représentent 0,03608 de baryte, donc

Acide caprique. 63,92 . . 100

441. Le caprate de baryte qui a cristallisé rapidement par le refroidissement d'une solution qu'on a concentrée, est en fines écailles brillantes, très légères, d'un aspect gras.

442. Celui qui a cristallisé lentement par évaporation spontanée, est en globules de la grosseur d'un grain de chenevis. En examinant ces cristaux à la loupe, on aperçoit des facettes dont quelques unes paraissent triangulaires et d'autres carrées ou rhomboïdales; sous certaines inclinaisons, ils lancent des reflets très brillants, ce qui contraste avec l'aspect du cristal qui est un peu terne.

Forme.

LIV. II, CHAP. VII.

Odeur et saveur. 443. Son odeur n'a rien de butirique, c'est celle de l'acide caproïque avec quelque chose de l'odeur du bouc : elle se manifeste surtout quand le sel est pressé entre les doigts et qu'il est légèrement humecté.

444. Il a une saveur faible, alcaline, amère, barytique, et le goût particulier à son acide.

Densité.

445. Elle est plus grande que celle de l'eau. Quand on répand le caprate de baryte sur l'eau, s'il y en a une portion qui reste à la surface du liquide, cela est dû à une couche d'air qui adhère au sel.

Action de l'eau.

446. Une solution aqueuse de caprate de baryte saturée à 20° est formée de

447. Cette solution est alcaline ; l'acide carbonique en sépare un atome de sous-carbonate de baryte.

Décomposition spontanée du caprate de barvte dissous dans l'eau.

448. Une solution de caprate étendu et conservée dans un flacon bouché, qui n'en est rempli qu'au sixième environ de sa capacité, se décompose peu à peu; il se dépose du sous-carbonate de baryte qui est coloré en jaune par une matière organique et des flocons blancs légers; il se développe en même temps une odeur qui est absolument celle que le goût reconnaît au fromage de Roquefort. Cette odeur se dissipe lorsqu'on fait bouillir la solution du caprate altéré. Le phocénate de baryte dans les mêmes circonstances présente le même résultat.

449. 0^s, 300 de caprate de baryte sec, distillés dans un tube plein de mercure, donnent:

(a) Un résidu de sous-carbonate de baryte mêlé de 0^s,002 de charbon.

(b) Un liquide d'un jaune roux, ayant une odeur forte de labiées, mêlée d'une odeur empyreumatique; il se congèle en partie; il n'a pas d'action sur le papier de tournesol; avec le temps l'odeur de labiées se dissipe.

(c) Un produit gazeux formé de 0^{ce},4 d'acide carbonique et de 20^{ce} d'hydrogène percarburé.

ARTICLE II.

Du caprate de strontiane.

450. On neutralise l'eau de strontiane par l'a- Préparation. cide caprique; et on abandonne la solution à l'airlibre.

451. 0^s,100 de caprate de strontiane chauffés Composition dans un creuset se sont fondus, ont noirci, ont exhalé une odeur légèrement aromatique mêlée d'une odeur d'huile empyreumatique. Le résidu a

Action dn feu.

150 LIV. II, CHAP. VII. CAPRATES.

donné 0⁸,049 de sulfate de strontiane qui représentent 0⁸,02762 de base, donc

Action de l'eau.

alora brend ab a

setelle transit anti-

452. A la température de 18°, 100 parties d'eau ont dissous 0,5 parties de caprate de strontiane.

to be a product garance formed de and if reide t

exhale ame odens bigistrooot an mining male

LIV. II, CHAP. VIII. ACIDE HIRCIQUE. 151

of or a hirriate we baryte dec on die d

CHAPITRE VIII.

DE L'ACIDE HIRCIQUE.

453. La quantité d'acide hircique que j'ai pu examiner était si petite que mes expériences ont été très bornées. Les propriétés que j'ai reconnues à cet acide sont les suivantes :

454. A l'état d'hydrate il est incolore, encore liquide à o, plus léger que l'eau; il a l'odeur de l'acide acétique et celle du bouc; il est volatil.

Il est peu soluble dans l'eau.

Il est très soluble dans l'alcool.

Il rougit fortement la teinture de tournesol.

L'hirciate de potasse est déliquescent.

L'hirciate de baryte n'est pas très soluble dans l'eau.

L'hirciate d'ammoniaque a une odeur de bouc plus prononcée que celle de l'acide.

J'ai fait un seul essai pour déterminer la capacité de saturation de l'acide hircique, et j'ai opéré sur une si petite quantité de matière que je ne publierais pas le résultat de mon expérience, s'il était facile de se procurer quelques grammes de cet acide. 152 LIV. II, CHAP. VIII. ACIDE HIRCIQUE.

0⁶,015 d'hirciate de baryte sec ont été dissous sans effervescence par l'acide nitrique. Le nitrate de baryte a donné 0⁶,010 de sulfate, qui représente 0⁶,006563 de base; donc

a cell actide so la les sui qualitat

Il est très soluble dans l'alcool.

LIV. 11, CHAP. IX. CHOLESTÉRINE. 155

CHAPITRE IX.

DE LA CHOLESTÉRINE.

§ I. Composition.

				en	en vol.						
155	in history		-		~	-					~~~
455.	Oxygène	•	•	3,025	•		100				1.
	Carbone	1		85,095			2813				36,77
	Hydrogène		•	11,880	:		392,7				63,03

§ II. Propriétés physiques.

456. Elle est solide jusqu'à la température de 137°, où elle m'a paru se fondre. Quand elle est liquide, si on la laisse refroidir lentement, elle cristallise en lames rayonnées. On l'obtient aussi sous la forme d'écailles très brillantes lorsqu'elle se sépare lentement d'une dissolution alcoolique.

457. A une température voisine de 360°, elle se vaporise dans le vide sans décomposition.

458. Elle est insipide, inodore ou presque inodore.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la cholestérine soit altérée.

459. Elle est insoluble dans l'eau.

460. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,816 bouillant ont dissous 18 parties de cholestérine.

100 parties d'alcool d'une densité de 0,840 bouillant en ont dissous 11,24.

Les solutions alcooliques en se refroidissant déposent la plus grande partie de la cholestérine, sous la forme d'écailles brillantes.

461. La cholestérine n'a aucune action sur le tournesol et sur l'hématine. Aux réactifs colorés elle n'est donc ni acide ni alcaline.

462. Elle ne dégage pas d'eau quand on la chauffe doucement avec du massicot.

463. La cholestérine traitée par l'eau de potasse bouillante pendant au moins cent heures n'éprouve aucune altération : c'est ce que l'expérience suivante prouve. On met dans un matras de deux litres de capacité 18 de cholestérine avec 308 d'eau tenant 1^s de potasse en dissolution ; on fait bouillir pendant vingt-quatre heures, en ayant soin de remplacer l'eau qui se vaporise. La liqueur mousse beaucoup par l'agitation ; quelques flocons jaunes s'en séparent par le repos, mais presque toute la cholestérine conserve son apparence cristalline. On ajoute 4s de potasse ; on continue de faire bouillir pendant quinze jours au moins six à sept heures chaque jour. Après ce temps, il y a un dépôt en partie gélatineux; on étend d'eau et on filtre. La liqueur filtrée, concentrée, se prend en gelée par la concentration et le refroidissement ; cette gelée est

un siliciate de potasse. La silice provient du verre du ballon. L'eau-mère de cette gelée, concentrée à plusieurs reprises, et refroidie chaque fois jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler, ne dépose que quelques centigrammes de silice colorée en jaune quand on la neutralise par l'acide hydrochlorique. La liqueur, filtrée et évaporée à siccité, laisse une matière qui ne cède à l'alcool que des traces d'une substance jaune soluble dans l'eau, et d'une matière huileuse orangée qui provient de quelques atomes de cholestérine altérés par l'action de l'air et de la chaleur. Ce qui n'est pas dissous est du chlorure de potassium pur. Quant au dépôt en partie gélatineux, on trouve, après l'avoir lavé et desséché, qu'il est formé de silice colorée en rose par de l'oxyde de fer, et de cholestérine qu'on peut en séparer au moyen de l'alcool bouillant. Cette cholestérine se dépose par le refroidissement sous la forme d'écailles brillantes, nacrées, fusibles à 137°; qui, redissoutes de nouveau dans l'alcool, n'ont aucune action sur le tournesol et l'hématine, et qui ne laissent pas de résidu après la combustion. Ce résultat est conforme à celui de M. Powel, et contraire à ceux de Fourcroy et de M. Bostock, qui ont considéré la cholestérine comme une substance saponifiable.

derasement d'acide autoreux semaible à l'aut

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où la cholestérine est altérée.

Action de la chaleur et de l'air. 464. 2⁸ de cholestérine chauffés dans une cornue de verre se fondent, exhalent une légère vapeur, puis entrent en ébullition. La cholestérine se colore en jaune, puis en brun; elle ne laisse qu'une trace de charbon. Presque tout le produit de la distillation est liquide et d'apparence huileuse; il ne rougit pas le papier de tournesol, et il ne contient pas d'ammoniaque. La portion qui a distillé d'abord est incolore; celle qui a distillé à la fin de l'opération est colorée en jaune roux. Ce produit se compose d'une portion de cholestérine non altérée, et d'une huile empyreumatique qui tient la cholestérine à l'état liquide.

465. La cholestérine, chauffée suffisamment avec le contact de l'air, s'enflamme à la manière de la cire.

Action de l'acide sulfurique à 66° avec le contact de l'air. 466. o^g, 2 de cholestérine en paillettes ne sont pas plus tôt mis en contact dans un tube de verre de o^m, oı de diamètre intérieur, avec 2^g d'acide sulfurique à la température de 27°, qu'ils deviennent d'un orangé rouge; les paillettes se soudent bientôt les unes aux autres, et après deux heures elles sont réunies à la surface de l'acide en une matière d'un brun rouge, d'aspect bitumineux. A cette époque, il y a un dégagement d'acide sulfureux sensible à l'odorat; et

CHOLESTÉRINE.

l'acide sulfurique est coloré en jaune brun. La coloration subite de la cholestérine par l'acide sulfurique la distingue des acides stéarique, margarique et oléique, ainsi que de la cétine. Après un contact de huit jours, le liquide est d'un rouge noir, et la matière, d'aspect bitumineux, est réduite en une masse visqueuse noire; la cholestérine est de toutes les espèces de corps gras celle qui produit le plus d'acide sulfureux à froid. En chauffant les matières à 100° pendant une heure, il s'en dégage de l'acide sulfureux sans effervescence, qui est mêlé certainement d'acide hydrosulfurique. Au-dessus de 100°, il y a effervescence et carbonisation de la cholestérine.

467. 2^g de cholestérine, chauffés avec 200^g d'acide nitrique marquant 32° à l'aréomètre, produisent assez promptement de la vapeur nitreuse; la cholestérine se ramollit, jaunit, puis se convertit en une substance liquide jaune. En opérant comme il est dit (46), on obtient un résidu jaune, astringent et amer, pesant 1^g,637, que l'on réduit en *extrait aqueux* A, et en *extrait alcoolique* B.

468. Évaporé au bain-marie, il laisse une matière syrupeuse jaune, d'une saveur acide, amère et astringente, qui précipite fortement la gélatine et l'acétate de plomb.

469. Le précipité qu'elle forme avec ce dernier est jaune-foncé. Séché et distillé dans un tube plein de mercure parfaitement purgé d'air, il donne un Action de l'acide nitrique.

A. Extrait aqueux.

LIV. II, CHAP. IX.

peu d'eau et d'huile odorante, et pour 0⁸,5,43,1 centimètres cubes d'un produit gazeux formé de

Acide carbonique				36,50
Gaz azote				0,90
Gaz hydrogène carburé.	•			1,87
Gaz hydrogène				3,83

3 OUD

470. Ce précipité, distillé dans un tube avec le contact de l'air, donne un produit aromatique ammoniacal.

471. Lorsqu'on le décompose par l'acide hydrosulfurique, après l'avoir délayé dans l'eau, on obtient une liqueur qui, étant évaporée, laisse une substance jaune, acide, légèrement astringente au goût, dont la solution ne précipite que très légèrement la gélatine.

472. Le liquide d'où le précipité de plomb s'est séparé, évaporé, donne un *second précipité jaune*, dont la couleur est plus franche que celle du premier.

473. La liqueur d'où le second précipité s'est séparé, passée à l'acide hydro-sulfurique, puis filtrée et évaporée, ne donne qu'une trace d'une substance jaune, astringente, qui m'a paru analogue à celle que le sel de plomb avait précipitée.

B. Extrait alcoolique.

474. Évaporé à siccité, il laisse 0^s, 15 d'une matière jaune transparente ayant l'aspect d'un vernis. Cette matière est soluble dans l'alcool; en y versant de l'eau et faisant chauffer, il se sépare une *substance*

CHOLESTÉRINE.

résinoïde orangée, soluble dans l'eau de potasse, et on obtient une solution aqueuse d'une substance qui est moins astringente que la matière de l'extrait A. (485).

475. Il est probable que si l'action de l'acide nitrique était suffisamment prolongée, toute la substance résinoïde se convertirait en substance soluble.

orbitem el ab la aditad el ab anticon. Il aj . 161 and

476. Il suffit de dissoudre dans l'alcool bouillant des calculs biliaires humains de cholestérine préalablement lavée avec de l'eau, de filtrer la solution alcoolique chaude, pour obtenir ensuite, lorsque la liqueur refroidit, la cholestérine cristallisée : il ne s'agit plus que de filtrer, passer de l'alcool froid sur la matière restée sur le filtre, puis de la faire sécher. Si les cristaux étaient colorés, il faudrait les redissoudre de nouveau dans l'alcool bouillant.

§ VI. Nomenclature.

477. De xoli et sepeà, bile solide.

§ VII. Histoire.

478. Poulletier de la Salle a obtenu le premier la cholestérine en traitant des calculs biliaires humains par l'alcool bouillant. Fourcroy a rapproché

160 LIV. II, CHAP. IX. CHOLESTÉRINE.

cette substance d'une matière grasse qu'il obtint en 1785 d'un foie humain qui s'était décomposé spontanément à l'air libre, et d'une autre matière grasse qu'il obtint en 1786 de cadavres qui avaient été enfouis dans la terre. Il a considéré ces trois substances ainsi que la cétine comme une même espèce de corps qu'il a appelée *adipocire*. Dans un mémoire que je présentai à l'Institut, le 19 septembre 1814, je fis voir que la cholestérine est essentiellement différente de la cétine et de la matière grasse des cadavres ; et je caractérisai ces trois substances par la manière très diverse dont chacune se comporte avec la potasse : *voyez* livre IV, chapitre IV.

sight plus que de filtrer, preser de l'airont land

1. S. VI. Nomie held ture.

e value el curre, bille solide

678. Roulletier de la Salle a obtenu le preutier

la cholesterine en traitant des colquis bilinires hu-

S. YIL Hopered and a land

Fether recat g. G. dime f ethal : on your que ces pro-

CHAPITRE X.

DE L'ÉTHAL.

set incolore, il a la demi-transparence de

§ I. Composition.

479.	en poids.	en volume.
Oxygène	6,2888 100	
Carbone		16,60
Hydrogène.	. 13,9452 221,74	35,54
and the second s	s minor milamatuat 10.00	agal unortals

ce qui équivaut sotra l'independent and sotra

Hyd. percarb 92,925 .	100 .	(16,6 carb. 33,2 hydro.
Eau	. 7,61 .	1 oxyg. 2 hydro.

480. La composition de l'éthal est sans doute remarquable, non seulement parce qu'elle peut être représentée par de l'hydrogène percarburé plus de l'eau, mais encore parce que la proportion de ces deux composés qui la représentent paraît être ellemême en rapport simple avec les proportions d'hydrogène percarburé et d'eau qui représentent la composition de l'alcool et de l'éther. En effet 100 parties d'hydrogène percarburé en poids, étant unies à 63,23 d'eau dans l'alcool, à 31,61 dans

LIV. II, CHAP. X

l'éther, et à 7,61 dans l'éthal, on voit que ces proportions sont entre elles à très peu près comme les nombres, 8, 4, 1.

§ II. Propriétés physiques.

481. Il est incolore, il a la demi-transparence de la cire, il est solide à la température ordinaire. Lorsqu'on le fond avec de l'eau, et qu'on plonge un thermomètre dans le mélange, le thermomètre marque 50° et remonte à 51°,5, quand la congélation s'opère; mais quand on fond l'éthal sans eau, le thermomètre indique 48° au moment de la congélation. Refroidi lentement, l'éthal cristallise en petites lames brillantes, et on aperçoit quelquefois à sa surface des aiguilles radiées. Il se volatilise à une température qui est sensiblement inférieure à celle nécessaire pour volatiliser les corps gras non acides ; on en a la preuve lorsqu'on saponifie de la cétine par la potasse dans une capsule de porcelaine au-dessus de laquelle on a placé un entonnoir de verre : en portant la température jusqu'à faire bouillir le liquide, les parois de l'entonnoir se recouvrent d'une matière blanche qui est de l'éthal. Enfin en chauffant l'éthal sur un bain de sable dans une petite capsule, on peut le volatiliser en composition de l'alcool et de l'éther. En elstifistot

et insipide.

ÉTHAL.

§. III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'éthal soit altéré.

483. L'alcool d'une densité de 0,812 le dissout en toutes proportions à la température de 54°; lorsque l'éthal se dépose lentement de sa dissolution, il cristallise en petites lames qui sont brillantes, mais moins que la cétine. Sa solution n'a aucune action sur le tournesol bleu, sur le tournesol rouge et sur l'hématine, lors même qu'on y ajoute une quantité d'eau telle que la précipitation de l'éthal n'a pas lieu.

484. Il ne dégage pas d'eau quand on le chauffe avec le massicot.

485. L'éthal plongé dans l'eau froide ne s'y dissout pas ; le seul effet qu'il éprouve est de devenir légèrement blanc à sa surface, ce qui est dû probablement à un peu d'eau interposée ; si on le retire du liquide, et si on l'expose un moment au soleil, il reprend son premier aspect, et alors il ne laisse dégager aucune trace de vapeur d'eau lorsqu'on le fond dans un tube de verre fermé à un bout.

486. L'éthal chauffé dans de l'eau pure et dans de l'eau alcalisée n'éprouve aucune espèce de changement ; et quand on a lavé plusieurs fois celui qui a été digéré dans l'eau alcaline, on le trouve absolument exempt de potasse, d'où il suit que l'éthal n'est pas susceptible de se combiner avec cette base.

LIV. II, CHAP. X.

487. Si l'action de l'eau de potasse est nulle sur l'éthal pur, il n'en est pas de même lorsque l'éthal est uni avec une très faible quantité d'une combinaison d'acide margarique et d'acide oléique fusible à 20° environ : c'est ce que j'ai eu l'occasion d'observer dans les circonstances suivantes. J'ai pris de l'éthal qui retenait un peu d'acide margarique et d'acide oléique, je l'ai fait digérer dans de l'eau avec son poids de potasse, et j'ai fini par obtenir une matière savonneuse flexible, légèrement citrine, qui se fondait entre 64° et 60°, après avoir été séparée de l'eau alcaline où elle avait digéré. Je vais en faire connaître les propriétés ; je la désignerai sous le nom de matière savonneuse flexible.

Matière savonneuse flexible. 488. 0^s,500 de matière savonneuse flexible, qui avait été préalablement agitée dans l'eau, puis pressée fortement entre des papiers, et enfin fondue, ont été traités par l'acide hydrochlorique. On a obtenu 0^s,047 de chlorure de potassium qui représentent 0^s,0297 de potasse et 0^s,400 d'éthal uni à une petite quantité d'acides margarique et oléique; cet éthal se fondait à 50°: donc

489.0^s,500 de matière savonneuse flexible mis avec 20^s d'eau, ont perdu leur demi-transparence et leur légère couleur citrine; en absorbant ce liquide, ils sont devenus blanc de lait. Après une macéra-

tion de trois heures, on a fait bouillir; il s'est produit une émulsion parfaite, qui ayant été concentrée à la moitié de son volume, s'est recouverte de gouttelettes jaunâtres, d'apparence huileuse, lesquelles par le refroidissement se sont figées, ont absorbé de l'eau et ont formé un liquide épais, blanc, mucilagineux. On a étendu cette matière d'une grande quantité d'eau, et on l'a jetée sur un filtre où on a lavé la matière insoluble, jusqu'à ce que le lavage n'ait plus eu d'action sur l'hématine.

490. Les lavages contenaient un peu de savon d'acides margarique et oléique, mais cette quantité était si petite qu'on ne put obtenir ces acides réunis en globules après avoir ajouté de l'acide hydrochlorique aux lavages concentrés.

491. La matière lavée ressemblait à de la gelée d'hydrate d'alumine; chauffée doucement dans une petite capsule de platine, elle s'est changée en un liquide laiteux et mobile, qui s'est recouvert bientôt de gouttes huileuses jaunes. La matière retirée du feu s'est prise en un mucilage opaque par le refroidissement. Enfin, ayant chassé toute l'eau du mucilage, on a obtenu une matière qui étant fondue ressemblait à une huile jaune : elle était formée

Matière	gr	asse	e tr	ès	lé	gè	re	m	en	It	ac	ide	a	ut	ou	rn	es	ol			100
Potasse.																		-	1		
		• •	•	•	•			*								1	1			-	0.63

492. Il suit de ce qui précède, 1° que l'eau a enlevé à la *matière savonneuse flexible* une grande partie de Lavages.

Matière lavée. sa potasse et un peu d'acides margarique et oléique, 2° que la *matière lavée* avait encore la faculté de faire un mucilage avec l'eau, quoiqu'elle ne contînt que très peu de potasse.

493. Si on traite la matière lavée par l'acide hydrochlorique pour la dépouiller de la totalité de son alcali, on obtient une substance qui ne fait pas de mucilage avec l'eau; elle blanchit simplement; mais si on y ajoute quelques gouttes d'eau de potasse, sur-le-champ le mucilage est produit. Si l'alcali est en excès, le mucilage n'est point homogène, il est grumeleux, parce que l'eau alcaline trop forte ne peut pas s'y interposer aussi bien que celle qui est faible. Cet effet est analogue à celui que présente une solution alcaline qui ne dissout pas le savon quand elle a un certain degré de concentration.

494. Il est inutile d'ajouter que quand on a neutralisé par l'eau de baryte les acides margarique et oléique qui sont unis à l'éthal, on peut en appliquant l'alcool d'une densité de 0,791 au résidu desséché, obtenir l'éthal parfaitement pur.

495. 60 parties d'une combinaison d'acide margarique et d'acide oléique fusible à 45° unies à 40 parties d'éthal, forment un composé qui se fond de 43° à 44°.

alla mattiere suconnesse Rarible une graude frattie de

ÉTHAL.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'éthal est altéré. se dégage du gas sulfareux, mêlé, je crois, d'a-

496. L'éthal suffisamment chauffé avec le contact de l'air brûle comme la cire. e to facte b e coc

497. 08,2 d'éthal ont été mis dans un tube de verre de 0m, 01 de diamètre intérieur avec 28 d'acide furique à 66° sulfurique, à la température de 18°. Après cinq minutes de contact, l'éthal est toujours blanc. Après deux heures, il est très légèrement roux et il n'y a pas ou il n'y a qu'extrêmement peu de gaz sulfureux développé; l'acide n'est pas coloré. Après vingt-quatre heures, l'éthal a éprouvé un commencement de ramollissement ; l'acide est légèrement citrin. Après huit jours, l'éthal n'est pas dissous; il forme une couche solide à la surface de l'acide, d'un blanc tirant sur le roux ; les parties de cette couche qui sont en contact avec l'air ont une couleur pourpre : il n'y a pas d'acide sulfureux sensible au papier de tournesol; l'acide sulfurique est citrin et légèrement opaque dans la couche qui touche l'éthal.

498. A 100° l'éthal se fond et se colore fortement en rouge brun; du gaz sulfureux se dégage; la plus grande partie de l'éthal n'est pas dissoute : l'acide sulfurique n'est que très légèrement coloré. En cela l'éthal se comporte bien différemment de l'acide stéarique, de l'acide oléique, de la stéarine et de l'oléine. Inveloi surgeon no basso doc

Action de l'acide sulsur l'éthal, avec le contact de l'air.

LIV. II, CHAP. X.

499. A une température supérieure à 100°, l'éthal noircit sans se mêler à l'acide sulfurique ; il se dégage du gaz sulfureux, mêlé, je crois, d'acide hydrosulfurique. In managellus leuro de des

Action de l'acide nitrique.

500. 28 d'éthal et 2008 d'acide nitrique marquant 32° à l'aréomètre, n'ont pas d'action à froid. Si on chauffe les matières, on observe après une heure qu'il s'est produit beaucoup d'acide nitreux. En opérant comme il est dit (46) on obtient un résidu pesant 18,735, presque incolore, acide, cristallin, que l'on réduit en extrait aqueux A, et en extrait alcoolique B. to a short the encodevalue zuomitime xeg

A. Extrait aqueux.

mère, qui n'est que très légèrement colorée en jaune : elle n'est point astringente, et ne précipite pas l'eau de chaux. edoiron onte empoi de serossib 502. Ils sont semblables aux cristaux acides pré-

parés avec l'acide stéarique (48).

0⁸,085; si on le reprend par l'alcool et si on mêle la

solution à l'eau, on obtient une huile qui n'est

qu'en très petite quantité, et un liquide aqueux.

me paraît d'ailleurs analogue à l'huile de l'acide

stéarique (51); elle se comporte comme cette der-

504. Elle a une saveur légèrement amère : elle

503. Évaporé à siccité, il laisse un résidu de

501. Il donne des cristaux acides et une eau-

Cristaux acides.

B. Extrait alcoolique.

Huile.

Liquide aqueux.

nière avec le papier de tournesol. 505. Il contient les mêmes substances que l'extrait A. b. simila shies ab appirente abies b

506. Quand on compare l'alcool, l'éther et l'é-

Considéra-

thal, entre eux, on voit les caractères des corps gras diminuer dans ces composés, à partir de celui qui contient le moins d'eau. Ainsi l'éthal est tout-àfait insoluble dans ce liquide; il est volatil comme une espèce de cire; il est très inflammable. L'éther sulfurique, par sa légère solubilité dans l'eau, s'éloigne déjà des corps gras. Enfin l'alcool, moins inflammable que l'éther, peut s'unir à l'eau en toutes proportions; et il est remarquable que, par cette union, il perd de son affinité pour les substances grasses, qu'il dissout en grande quantité quand il est déphlegmé, en même temps qu'il devient susceptible de dissoudre des matières très solubles dans l'eau, comme le sucre, sur lesquelles il n'a pas ou que très peu d'action lorsqu'il est concentré.

§ V. Préparation.

507. (Voyez livre III, chapitre II).

§ VI. Nomenclature.

508. J'ai formé le nom d'éthal avec les deux premières syllabes des mots *éther* et *alcool*, d'après l'analogie de composition qui existe entre les trois substances.

§ VII. Histoire.

509. Je parlai le premier de l'éthal, dans un mémoire lu à l'Institut le 26 février 1818.

169

tions sur l'éthal.

CHAPITRE XI.

DE LA CÉTINE.

§ I. Composition.

ne Feiher, aqui s'unis à l'eau en

510.	tolle pour les	en poids.	en vol.
abeli	Oxygène	5,478 100 .	. 1
alas	a weight the set of th	. 81,660 1490,7 .	
1. 11	Hydrogène	. 12,862 234,8 .	. 37,70

§ II. Propriétés physiques.

511. Elle se fond à 49°: par le refroidissement, elle se prend en une masse incolore, lamelleuse, brillante. À une température voisine de 360°, elle se volatilise sans décomposition; elle a une très légère odeur; elle est insipide.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la cétine soit altérée.

512. Elle est insoluble dans l'eau.

513. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,821 bouillant dissolvent 2,5 parties de cétine. La solution dépose en refroidissant une grande partie de cétine sous la forme de cristaux lamelleux, brillants et nacrés.

514. La cétine n'a aucune action sur les teintures de tournesol et d'hématine.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où la cétine est altérée.

515. La potasse en réagissant sur la cétine à la température de 50 à 90°, la convertit en éthal, et en acides margarique et oléique. Voyez pour le détail de l'opération le § 11 du chapitre 11 du livre III.

516. On prend 118 d'acide margarique fusible à 54°, 7^s de cétine fusible à 48°; on les met dans un ballon de verre d'une capacité de 13 décilitres; on ajoute 16^s d'eau et 18^s de potasse à l'alcool; on fait chauffer : les matières forment un magma gélatineux; on verse sur le magma 100g d'eau, et on fait bouillir pendant une demi-heure; on laisse macérer les matières pendant deux jours, puis on fait digérer pendant deux heures. Le liquide ne devient pas transparent; on ajoute 300s d'eau et on fait bouillir pendant quelques minutes ; enfin on plonge un thermomètre dans le ballon et on observe pendant le refroidissement les phénomènes que je vais décrire. A 100°, le liquide est laiteux, sans pourtant présenter de flocons : à 66° il commence à s'éclaircir sensiblement, et alors on aperçoit dans l'intérieur des flocons demi-transparents. A 60°, il

Action de la potasse sur la cétine.

Action de la potasse, du margarate de potasse, dissous dans l'eau, sur la cétine.

LIV. II, CHAP. XI.

est si limpide, que si on place sous le ballon un livre dont les caractères sont en petit-texte, on les lit sans peine. Le liquide conserve sa transparence jusqu'à 56°; mais à partir de ce terme, il commence à la perdre peu à peu. A 54°, la lecture est moins facile qu'à 56°; à 52°, elle est difficile; à 50°, elle est absolument impossible; on distingue à peine le noir des caractères du blanc du papier. Ensuite des flocons blancs se produisent dans les parties qui se refroidissent le plus, et à 46° la liqueur est blanche et si visqueuse qu'elle semble ne former qu'une gelée nacrée. A 45°, elle est tout-à-fait opaque ; enfin à mesure qu'elle se refroidit davantage, elle perd de sa viscosité; et, ce qu'il y a de remarquable, c'est que si on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs jours, il se produit une masse solide, nageant dans un liquide parfaitement transparent, ainsi que cela arrive au basilirpend sang.

517. Dans l'expérience que je viens de rapporter, toute la cétine n'avait pas éprouvé le changement dont elle est susceptible quand elle est soumise à l'action de la potasse; car le poids de la graisse acide était au poids de la graisse non acide :: 474 : 526, au lieu du rapport de 60 : 40, qui est celui que j'ai eu pour les produits de la cétine traitée directement par la potasse ¹.

¹ En traitant de nouveau la graisse non acide par la po-

518. Je ferai plusieurs remarques au sujet des résultats précédents.

1° Il n'est pas nécessaire que toute la cétine mise en contact avec de la potasse et du margarate de potasse soit saponifiée pour qu'on observe les phénomènes dont j'ai parlé (516), et j'ajouterai qu'ils se sont manifestés dans une expérience où la cétine avait donné 37,87 de graisse acide, et 62,13 de graisse non acide '; mais dans cette expérience le liquide n'a été transparent que depuis 59° jusqu'à 57° environ, tandis que dans la première il l'avoit été depuis 60° jusqu'à 56°.

2° La présence du margarate de potasse favorise beaucoup l'action de la potasse sur la cétine; car dans l'expérience décrite (516), le poids de la cétine acidifiée était de 3^s,095, tandis que dans une expérience faite comparativement avec cellelà, et absolument dans les mêmes circonstances, où on a exposé 7^s de cétine fusible à 48° à l'action de 11^s de potasse dissous dans l'eau, sans margarate de potasse, le poids de la cétine acidifiée a été

tasse j'en ai acidifié une portion, et en réunissant la graisse acide, produite dans cette expérience, avec celle qui l'avait été dans la précédente, le rapport a été celui de 59,9 : 40,1; la graisse non acide était de l'éthal pur.

on en cristaux lamelleux qui pessient en-

¹ La cétine dont on s'est servi était fusible à 44°; et l'acide margarique provenait de la graisse de bœuf; il était fusible à 57° et contenait de l'acide stéarique.

LIV. II, CHAP. XI.

seulement de o^g,576. S'il est permis de généraliser ce résultat, on voit que la présence d'un savon exerce une grande influence pour favoriser la saponification d'une matière grasse, qui est en contact avec un alcali. Il est probable que cette influence vient de l'action qu'a le savon de suspendre ou de faire éprouver un commencement de dissolution à la matière grasse non saponifiée.Cette observation est applicable à l'art du savonnier.

5° Le phénomène de limpidité que présente la liqueur (516) dans un espace de température qui n'est guère que de 6 degrés, est remarquable en ce qu'il peut faire espérer que les causes de plusieurs phénomènes que l'on observe dans les liquides des animaux vivants, et que l'on regarde généralement comme indépendants des forces physiques et chimiques, rentreront un jour dans le domaine de ces forces.

Action de la chaleur et de l'air. 519. 5^{g} de cétine ont été chauffés dans une cornue; la matière s'est fondue, a exhalé une vapeur qui s'est condensée en liquide jaunâtre dans le ballon adapté à la cornue : ce liquide s'est figé après la distillation en cristaux lamelleux qui pesaient environ 4^g,5, et qui étaient fusibles à 25°,5. Il a passé ensuite une matière brune qui ne différait de la précédente que par sa couleur; elle pesait 0^g,2. Il s'est produit en outre une eau acide et une huile empyreumatique : le charbon pesait 0^g,05.

520. La cétine suffisamment chauffée avec le contact de l'air brûle comme la cire.

521. 08,2 de cétine en petits morceaux mis dans un tube de verre de 0^m,01, de diamètre intérieur, furique à 66° avec 2^s d'acide sulfurique, à la température de 27°, tact de l'air. sont dissous peu à peu ; après deux heures la solution est complète, la liqueur est très légèrement citrine et visqueuse. Elle exhale une odeur très légère d'acide sulfureux; vingt-quatre heures après le contact le liquide est partagé en deux couches, la couche supérieure fait environ les 2 du volume total; elle est jaune orangé : la couche inférieure est jaune. Au bout de huit jours la première couche est d'un rouge brun foncé, excepté la surface en contact avec l'air qui est bleuâtre. On remarque encore que cette surface est celle d'une pellicule solide, et que ce qui est au-dessous est liquide. L'atmosphère du tube contient une quantité d'acide sulfureux très sensible à l'odorat et au papier de tournesol. En tenant les matières exposées à une température de 100° peu à peu la première couche se change en charbon; et il y a une quantité notable de gaz acide sulfureux qui se dégage sans effervescence, avec un peu d'acide hydrosulfurique, à ce qu'il m'a paru. Au-dessus de 100°, il y a une vive effervescence et la cétine est réduite en charbon.non la miotaile .IV 8

522. 28 de cétine chauffés avec 2008 d'acide nitrique marquant 32° à l'aréomètre exigent pour être complétement dissous un temps beaucoup plus long que l'acide stéarique; en opérant comme il est dit

Cétine de l'acide nitrique.

Action de l'acide sulavec le con-

LIV. II, CHAP. XI.

(46), on obtient un résidu pesant 1⁸,82 : il est incolore, visqueux, en partie cristallisé : on le réduit en *extrait aqueux* A et en *extrait alcoolique* B.

523. Il donne des cristaux acides et une eau-mère

légèrement colorée, qui n'est point astringente,

et qui ne précipite pas l'eau de chaux.

A. Extrait aqueux. 176

Cristaux acides.

B. Extrait alcoolique.

524. Ils ne diffèrent pas des cristaux acides préparés avec l'acide stéarique (48).

525. Évaporé à siccité il pèse 0⁸,300. Il est comme cristallisé ; dès qu'on y met de l'eau , il prend l'aspect d'une huile. Dans cet état si on le dissout dans l'alcool et qu'on y ajoute de l'eau , on obtient une huile et un liquide aqueux.

Huile.

526. Elle est analogue à celle qu'on obtient avec l'acide stéarique; elle ne rougit pas le papier de tournesol sec, et rougit ce papier humide; elle est soluble dans l'eau de potasse, et forme des combinaisons insolubles avec la baryte et la chaux.

Liquide aqueux. 527. Il contient les mêmes substances que l'extrait A.

§ V. Préparation.

528. Voyez livre III, chapitre 11, paragraphe 1.

§ VI. Histoire et nomenclature. 19 stiglier

222. 2º de cetipe chardlés a

529. La cétine est connue depuis un très grand nombre d'années dans le commerce sous le nom de sperma ceti, blanc de baleine. Fourcroy l'a con-

CÉTINE.

fondue avec la cholestérine et la substance grasse que donnent les cadavres enfouis dans la terre. Je distinguai ces substances l'une de l'autre en 1814, et je proposai en conséquence le nom de cétine, dérivé de xñroç, baleine, pour désigner le sperma ceti. CHAPITRE XII.

al dens and the chious dats is tere, ...

STÉARINE DE LA GRAISSE DE MOUTON.

530.

§ I. Composition.

	en poids.	en vol.
		~
Oxygène	9,454 100 .	1
Carbone	78,776 833,3 .	10,89
	11,770 124,5 .	

§ II. Propriétés physiques.

531. Elle est blanche, peu éclatante en comparaison de l'acide stéarique, de la cétine, de la cholestérine ; elle se fige à 44°. Refroidie lentement, elle cristallise en aiguilles extrêmement fines.

532. Dans le vide elle se volatilise sans décomposition. Elle est inodore quand elle n'a pas été exposée au contact de l'air.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la stéarine soit altérée.

533. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,795

¹ Elle avait été extraite par l'alcool. Je présume qu'elle retenait une très petite quantité de ce liquide.

STÉARINE DE LA GRAISSE DE MOUTON. 179 bouillant dissolvent 16 parties de stéarine. La solution dépose de petites aiguilles légères qui se réunissent en flocons.

534. Elle n'a aucune action sur les réactifs colorés.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où la stéarine est altérée.

535. La potasse la réduit en glycérine et en acides stéarique, margarique et oléique, dont l'ensemble est fusible à 53°. Ces acides se prennent par le refroidissement en petites aiguilles fines radiées.

536. Distillée avec le contact de l'air, une partie se volatilise sans altération, et l'autre se réduit en acide carbonique, en hydrogène carburé, en un principe aromatique qui n'est pas acide, en huiles rousse et brune, en acides acétique et sébacique, en eau et en charbon.

537. La stéarine, chauffée avec le contact de l'air, brûle à la manière du suif.

538. On met 0,2 de stéarine de mouton dans un tube de verre de 0^m,01 de diamètre intérieur furique à 66° avec 28 d'acide sulfurique. Au moment du contact, la stéarine jaunit; après deux heures, elle n'est pas dissoute; elle est plus fortement colorée, l'acide voisin de la stéarine est coloré en jaune : il y a une odeur sensible d'acide sulfureux. Après vingt-quatre heures la stéarine paraît s'être ramollie; elle est plus colorée, ainsi que

Action de l'acide sulavec le contact de l'air.

12.

180 LIV. 11, CHAP. X11.

l'acide. Il y a de l'acide sulfureux dans le tube. Après huit jours, la stéarine est réduite en une matière solide d'une seule masse qui recouvre l'acide sulfurique; la partie de la stéarine qui est en contact avec cet acide l'a coloré en jaune brun jusqu'à une certaine profondeur. Le papier de tournesol est à peine rougi par l'acide sulfureux qui se trouve dans le tube à l'état gazeux.

539. Lorsque le tube est exposé à 100°, la stéarine se fond et se dissout par l'agitation : il se dégage du gaz acide sulfureux sans effervescence : la solution devient d'un rouge orangé; elle est parfaitement limpide, mais visqueuse.

540. A une température supérieure à 100°, il y a une vive effervescence, dégagement de gaz sulfureux, et la stéarine est réduite en charbon.

Action de l'acide nitrique.

- 541. 28 de stéarine n'éprouvent à froid aucun changement de la part de 2008'd'acide nitrique marquant 32° à l'aréomètre. En faisant chauffer, on observe au bout d'une heure qu'il ne s'est dégagé que très peu d'acide nitreux. En opérant comme il est dit (46), on obtient un résidu pesant 18,83, presque incolore, en partie cristallisé, qu'on réduit en extrait aqueux A, en extrait alcoolique B.

A. Extrait aqueux.

Cristaux acides.

542. Il donne des cristaux acides et une eaumère jaune qui n'est point astringente, et qui ne précipite pas l'eau de chaux.

543. Ils sont semblables à ceux qu'on obtient de l'acide stéarique traité par l'acide nitrique, avec

STÉARINE DE LA GRAISSE DE MOUTON. 181 cette différence, qu'ils forment avec la potasse un sel dont les cristaux en rosaces sont moins prononcés.

544. Evaporé à siccité, il pèse 0^s, 27. Si on redissout l'extrait dans l'alcool froid, et si on ajoute de l'eau à la solution, on obtient : 1° une *huile* qui se rassemble en gouttes, 2° un *liquide aqueux*.

545. Elle est jaune, sa saveur est amère et âcre; elle ne rougit pas le papier de tournesol sec, elle rougit celui qui est humide; elle est très soluble dans l'eau de potasse; elle forme un composé insoluble avec l'eau de baryte, qui m'a paru susceptible de se dissoudre dans un excès d'eau de baryte.

546. Il contient les mêmes substances que l'extrait **B**.

§ V. Siége.

547. Elle existe dans les graisses de mouton, de bœuf et de porc.

§ VI. Préparation.

548. Voyez livre III, chapitre III.

§ VII. Nomenclature.

549. J'ai donné à cette substance le nom de stéarine, dérivé de reap, suif, parce qu'elle est le principe immédiat le plus abondant de la graisse de mouton.

B. Extrait alcoolique.

1º Huile.

2º Liquide aqueux.

§ VIII. Histoire.

550. Je la découvris en 1813, mais la description n'en fut lue à l'Institut que le 4 avril 1814. *Voyez* Oléine, § VIII.

elle ne margi pas le papier de tournead servi elle

musit celus qui est hunidag alle est très soluble

dabal can de notasse gelledoime un composé i gene

luble avec l'ene de baryte, qui n'a para susceptible

de se dissondre slaas ein excès dienn de barriens

a sent and here a sent destad

bys. Foyes livre III . chapifie in

S VIL; Nomenclature

on bio danse a reite substance is much de

stéamne, dérivé de coi, suife parie qu'elle et in

se rossemblet en goutties , a' un liquide aquae

STÉARINE DE LA GRAISSE D'HOMME. 185

CHAPITRE XIII.

circonstances où la stéarine est altérée.

554. Elle se comporte comme la stéarine de moutonaminon'é casei Alapital cadq a VIRA à TRAL AL AC ec le contact de l'air.

555. La potasse la convertit en glycérine et en

1. Composition. piregram sobies
2. Solution en la solution de l'acide margarique sans acide stéarique.

§ II. Propriétés physiques.

552. Elle est blanche, peu éclatante; un thermomètre qu'on y plonge descend à 41°, et remonte à 49°; par le refroidissement, elle cristallise en très petites aiguilles, dont la masse est terminée par une surface plane.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la stéarine soit altérée.

553. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,795 bouillant dissolvent 21,5 parties de stéarine. Par le refroidissement, beaucoup de stéarine se dépose sous forme de petites aiguilles.

§IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où la stéarine est altérée.

554. Elle se comporte comme la stéarine de mouton, lorsqu'on la distille ou qu'on la chauffe avec le contact de l'air.

555. La potasse la convertit en glycérine et en acides margarique et oléique, dont l'ensemble est fusible à 51°, et qui présente de petites aiguilles réunies en entonnoir.

palement en ce qu'agèil .V 2 par la saponification de l'acide margarque sans acide etéarique.

556. Elle existe dans la graisse d'homme.

552. Elle est blauche, peu éclatante ; un thermômètre qu'on y plonge descend à 41°, et remoute à 49° ; par le refroidissement, elle cristallise en très petites aiguilles, dont la masse est terminée par une surface plane.

§ III. Propriétée chimiques qu'on observe sans que la stéartine soit altérée.

555. 100 parties d'alcool d'une densité de 0.795 bouillant dissolvent 21,5 parties de stéarine. Par le refroidissement, beaucoup de stéarine se dépose sous forme de petites aiguilles.

CHAPITRE XIV.

DE L'OLÉINE¹.

§ I. Composition.

Oléine de graisse humaine préparée à froid :

616

	ei	n poi	ds.		en vol.	
orah attenal		~	-	Cali	~~	
Oxygène	9,987		100		1	- attender
Carbone	78,566	usqu	786,7	0.9%	10,28 .	. 10
Hydrogène .	11,447	110	114,6	ibi	18,39 .	. 17,89

§ II. Propriétés physiques.

557. Elle est incolore, elle a l'aspect d'une huile. A 4°-o, elle est encore liquide, et ce n'est qu'à plu-

 Oléine de graisse de porc extraite par l'alcool : en poids. en vol.

 Oxygène.
 9,548...100...1

 Garbone.
 79,030...827,7...10,81...10

 Hydrogène.
 11,422...119,6...19,17...17,75

 Oléine de graisse de mouton extraite par l'alcool :
 en poids.

 en poids.
 en vol.

 Oxygène.
 9,556...100 1

 Garbone.
 79,354...830,41...10,85...10

 Hydrogène.
 11,090...116,05...18,60...17,14

sieurs degrés au-dessous de cette température qu'elle commence à se congeler en une masse formée d'aiguilles. Dans le vide, elle se volatilise sans décomposition. Sa densité est de 0,913 à la température de 15°.

558. Elle est inodore ou presque inodore; elle a une saveur douceâtre qui n'est pas désagréable quand elle est fraîche.

§ III. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'oléine soit altérée.

559. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,816 bouillant dissolvent 3,2 parties d'oléine. La solution par le refroidissement laisse déposer une portion d'oléine.

560. L'oléine n'a absolument aucune action sur les réactifs colorés ; elle ne neutralise pas les bases alcalines.

§ IV. Propriétés chimiques qu'on observe dans des circonstances où l'oléine est altérée.

561. Quand on la chauffe avec le contact de l'air, soit dans une cornue, soit au milieu de l'atmosphère, elle se comporte à peu près comme les stéarines.

562. La potasse convertit l'oléine en glycérine et en acides margarique et oléique. La glycérine est plus abondante que celle qu'on retire des stéa-

OLEINE.

rines : c'est le contraire pour les acides gras, et la combinaison de ces acides, au lieu d'être fusible à 51 ou 53°, comme les combinaisons qu'on obtient des stéarines, est fusible à 34°,5; cela est dù à ce que l'acide oléique se trouve dans la première combinaison dans une proportion plus forte que dans les secondes.

563. On met 0,62 d'oléine d'homme dans un tube de 0^m,01 de diamètre intérieur avec 2^s d'acide furique à 66° sulfurique à la température de 18°. Au moment du avec le concontact l'oléine se colore en rouge orangé. Après deux heures, l'oléine forme une couche rousse à la surface de l'acide, et une partie est dissoute, car l'acide est coloré. Par l'agitation, les deux couches se mêlent et paraissent se dissoudre ; les matières ont une odeur sensible d'acide sulfureux. Après vingt-quatre heures, le liquide est rouge orangé et paraît homogène : il s'est développé plus d'acide sulfureux que dans le traitement de la stéarine par l'acide sulfurique (538). Après huit jours, la couleur est plus foncée, et s'il y a quelques gouttelettes dans l'atmosphère du tube elles. sont colorées en pourpre : il s'est développé une quantité d'acide sulfureux très sensible au papier de tournesol. alle contrate abiac'i ave mettie

564. Quand on expose le tube à 100°, la solution se fonce un peu en couleur ; elle ressemble d'ailleurs à la solution sulfurique de la stéarine de mouton, si ce n'est qu'elle est un peu plus foncée,

Action de l'acide sulsur l'oléine tact de l'air.

qu'elle exhale plus de gaz sulfureux sans effervescence et qu'elle est moins visqueuse.

565. A une température supérieure à 100°, il y a une vive effervescence, dégagement d'acides sulfureux et hydrosulfurique, et l'oléine est réduite en charbon.

Action de l'acide nitrique. 566. 2^s d'oléine humaine n'éprouvent à froid aucune altération sensible de la part de 200^s d'acide nitrique marquant 32° à l'aréomètre : après une macération de quinze heures, si on fait chauffer, on observe au bout d'une heure qu'il s'est développé beaucoup d'acide nitreux. En opérant comme il est dit (46), on obtient un résidu pesant 1^s,7 légèrement jaune, qu'on réduit en *extrait aqueux* A, et en *extrait alcoolique* B.

A. Extrait

Cristaux

acides.

567. Il donne des *cristaux acides* et une eaumère jaune, qui n'est pas astringente et qui ne précipite pas l'eau de chaux.

568. Ils sont semblables à ceux qu'on obtient avec l'acide stéarique (48).

- 569. Évaporé à siccité, il laisse 06,017 de résidu.

Si on le redissout dans l'alcool froid, et qu'on ajoute

B. Extrait alcoolique.

1º Huile.

de l'eau, on obtient une huile et un liquide aqueux. 570. Elle me paraît analogue à l'huile qu'on obtient avec l'acide stéarique; elle est amère, jaune, rougit le papier de tournesol; elle est soluble dans l'alcool et l'eau de potasse.

2º Liquide aqueux, 571. Il contient les mêmes substances que l'extrait aqueux A.

§ V. Siége.

572. Elle existe dans les graisses d'homme, de porc, de jaguar, d'oie, etc.

§ VI. Préparation.

573. Voyez livre III, chapitre III.

§ VII. Nomenclature.

574. Oléine vient d'oleum, huile. Je lui ai donné ce nom à cause de son état liquide à la température ordinaire; et, comme je l'ai dit (7), c'est cet état qui caractérisait l'huile avant mon travail : je l'avais d'abord nommée élaïne.

§ VIII. Histoire.

575. Je la découvris en 1813, mais la description n'en fut lue à l'Institut que le 4 avril 1814. Le 19 septembre de la même année, j'annonçai que l'oléine et la stéarine existent dans les graisses d'homme, de femme, de mouton, de bœuf, et dans le beurre de vache, et que dans ce dernier il y a en outre un principe odorant extrêmement remarquable. J'annonçai la même année à la société philomathique que j'avais séparé deux substances de l'huile d'olive, de fusibilité différente, au moyen du froid et de l'imbibition du papier.

CHAPITRE XV.

DE LA PHOCÉNINE.

§ 1. Propriétés physiques.

vez livre 111, ghapitre 111

576. A 17° elle est très fluide. Elle a une densité de 0,954.

Elle exhale une très légère odeur qu'on ne peut définir ; cependant un odorat exercé y reconnaît quelque chose d'éthéré et de l'acide phocénique.

§ II. Propriétés chimiques.

577. Elle est neutre aux réactifs colorés.

578. L'alcool la dissout en grande quantité quand il est bouillant. La solution très étendue d'alcool, distillée, laisse une phocénine qui rougit le tournesol; mais la quantité d'acide mis à nu est très petite, ainsi qu'on peut s'en convaincre en traitant la phocénine par la magnésie.

579. 100 parties de phocénine traitées par la potasse ont donné

Acide phocénique sec.							32,82
Glycérine							15,00
Acide oléique hydraté.							

PHOCÉNINE.

§ III. Préparation.

580. Voyez livre IV, chapitre III.

§ IV. Nomenclature.

581. Phocénine est dérivé de phocæna, marsouin.

S. V. Histoire.

582. J'en parlai dans un mémoire lu à l'Institut le 26 février 1818.

SSA. Shen's also marked mount action

586. D'algool dinne densité de 9,822 hourillant

lant m's paru se troubler par le refroidissentent.

CHAPITRE XVI.

DE LA BUTIRINE.

§ I. Propriétés physiques.

583. A 19° elle est très fluide, et sa densité est de 0,908. Elle est presque toujours colorée en jaune, mais la couleur ne lui est pas essentielle : il y a des beurres qui donnent de la butirine presque incolore. Elle a une odeur de beurre chaud. Elle ne paraît guère se congeler qu'à zéro.

§ II. Propriétés chimiques.

584. Elle n'a absolument aucune action sur les réactifs colorés.

585. L'eau ne la dissout pas.

586. L'alcool d'une densité de 0,822 bouillant la dissout en toutes proportions; la solution de 20 parties de butirine dans 100 parties d'alcool bouillant m'a paru se troubler par le refroidissement, tandis que celle de 120 parties de butirine dans 100 parties d'alcool est restée transparente; vraisemblablement cette dernière liqueur est une dissolution d'alcool dans la butirine. 587. Lorsqu'on distille une dissolution alcoolique peu chargée de butirine, cette substance devient acide; et si on la fait digérer avec un lait de sous-carbonate de magnésie, après l'avoir séparée de l'alcool qui n'a pas distillé, on ne trouve dans l'eau que des traces de butirate de magnésie, ce qui prouve que la quantité d'acide mise à nu est très faible; après ce traitement la butirine n'a plus d'action sur le tournesol, et quand on l'incinère elle ne laisse pas sensiblement de résidu.

588. La butirine se saponifie facilement. Quand on en traite 100 parties par l'eau de potasse, et qu'on décompose le savon produit par l'acide phosphorique, on obtient \mathcal{A} un liquide aqueux, \mathcal{B} une graisse acide.

589. En distillant le liquide aqueux il donne :

1° Un produit acide qui étant neutralisé par la baryte fournit 26 parties de sels enhydres ;

2° Un résidu fixe qui cède à l'alcool 12,5 parties de glycérine.

590. La graisse acide pèse 80,5 parties. Elle est formée d'acides margarique et oléique : quand elle est fondue et qu'elle se refroidit, elle commence à se figer à 32°; mais la congélation est si loin d'être complète qu'à 16 degrés il y a une quantité notable de matière qui reste fluide.

§ III. Préparation.

591. Voyez livre IV, chapitre 11, section 3.

A. Liquide aqueux.

B. Graisse acidifiée.

LIV. II, CHAP. XVI. BUTIRINE.

§ IV. Nomenclature.

592. Butirine dérive de butyrum, beurre. Ce qui m'a engagé à donner ce nom à la substance qui fait le sujet de ce chapitre, c'est qu'elle contient les éléments du principe odorant du beurre.

§ V. Histoire.

593. Je la décrivis dans un mémoire lu à l'Institut le 14 juin 1819.

589. En distillant le llaude aqueux il donne :

". Un produit aride qui étant négligible par la

loin a stre romplöte qu'à r'a deeres il r'a lime

194

LIV. II, CHAP. XVII. HIRCINE.

195

CHAPITRE XVII.

DE L'HIRCINE.

594. Je n'ai point obtenu l'hircine en assez grande quantité pour l'examiner d'une manière aussi détaillée que la *phocénine* et la *butirine*, cependant je ne doute pas qu'elle ne constitue une espèce analogue à ces dernières. L'hircine est caractérisée par la propriété de donner de l'acide hircique quand on la saponifie.

595. Elle se trouve dans les graisses de bouc et de mouton; c'est elle qui forme avec l'oléine la partie liquide du suif. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'oléine.

substances qui sont la sine ets principes

LIVRE III.

PRÉPARATION DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

CHAPITRE PREMIER.

PRÉPARATION DES ACIDES GRAS, ET ANALYSE DES PRO-DUITS DE LA SAPONIFICATION DES CORPS GRAS DU CINQUIÈME ET DU SIXIÈME GENRE.

hireland cuand on la sponifie

par la montieté de domnér de l'acide

596. On retire les acides gras, des corps gras appartenant aux 5° et 6° genres, que l'on a saponifiés; mais il n'est pas nécessaire pour cela d'opérer la saponification de la stéarine, de l'oléine, de la phocénine, de la butirine, de l'hircine, à l'état de pureté : il suffit de saponifier les suifs, les graisses, les beurres, les huiles, en un mot les substances qui sont formées de ces principes immédiats.

PRÉPARATION DES CORPS GRAS.

PREMIÈRE SECTION.

PRÉPARATION DES CORPS GRAS QUE L'ON VEUT SAPONIFIER.

threin onn onos

§ I. Préparation des graisses d'homme, de porc, de bœuf, de mouton, etc.

597. On sépare ces graisses de la plus grande partie des membranes qui les enveloppent, on les met ensuite avec de l'eau dans un mortier de porcelaine, où on les presse au moyen d'un pilon. On renouvelle l'eau jusqu'à ce que les lavages soient incolores. Quand les graisses sont lavées, on les fait égoutter, puis on les fond au bain-marie, et on les passe à travers un filtre de papier joseph placé entre deux fourneaux allumés. Parce qu'il est rare de ne pas jeter d'eau sur le filtre avec la graisse fondue, il est nécessaire de filtrer celle-ci une seconde fois. La filtration des graisses a pour objet principal d'en séparer les dernières portions de tissu cellulaire.

§ II. Préparation de l'huile de dauphin ou de marsouin.

10 01 .000 m

598. On l'extrait à peu près comme les précédentes du tissu qui la contient : après avoir nettoyé ce tissu le mieux possible, on le coupe en petits

morceaux que l'on met dans un vase étroit avec de l'eau. En exposant ce vase au bain-marie, à une température de 40 à 60°, l'huile se sépare à la surface de l'eau; on l'y puise avec une petite capsule, et on la filtre comme les graisses précédentes : on retire encore une quantité notable d'huile en soumettant à la presse le tissu qui a été chauffé dans l'eau.

§ III. Préparation du beurre.

599. Le beurre qui doit servir aux expériences propres à en faire connaître la composition immédiate, ainsi qu'à la préparation des acides butirique, caproïque et caprique, doit être séparé du lait de beurre. Je renvoie ce traitement au livre IV, chapitre II.

DEUXIÈME SECTION.

......

SAPONIFICATION PAR LA POTASSE DES GRAISSES, DE L'HUILE DE DAUPHIN OU DE MARSOUIN, DU BEURRE.

600. On prend 4 parties de la matière qu'on veut saponifier et 4 parties d'eau qui tiennent en dissolution 1 partie de potasse caustique; on met le tout dans une capsule de porcelaine, que l'on expose ensuite à une température de 100°; on doit remplacer l'eau qui s'évapore, et éviter que

SAPONIFICATION DES GRAISSES. 199

le savon ne s'attache au fond de la capsule, surtout si l'on chauffe au bain de sable. On reconnaît que la saponification est opérée, lorsque la masse est homogène, demi - transparente, et qu'elle forme avec l'eau bouillante une dissolution parfaitement limpide. Lorsque la saponification s'opère, il se développe avec la plupart des corps gras une odeur aromatique qui n'est pas désagréable.

TROISIÈME SECTION.

ANALYSE DES PRODUITS DES SAPONIFICATIONS PRÉCÉDENTES.

601. On ajoute assez d'eau à la masse savonneuse pour obtenir une dissolution qui ne soit pas filante quand elle est exposée à une température de 50°; on la décompose ensuite par l'acide tartarique ou phosphorique, en ayant soin de ne mettre que la quantité d'acide suffisante pour séparer la matière grasse saponifiée de la potasse à laquelle elle est unie. Lorsque la totalité de cette matière est fondue et rassemblée à la surface du liquide aqueux, on la laisse refroidir afin qu'elle se fige, puis on décante le liquide aqueux; on lave la matière grasse saponifiée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci n'en sépare plus rien Lorsqu'on opère sur de l'huile de dauphin, sur du beurre et des substances qui donnent des acides volatils analogues aux acides pho-

cénique, butirique, etc., il faut éviter de trop chauffer la masse savonneuse que l'on décompose par l'acide tartarique ou phosphorique, et il faut surtout que la matière grasse que l'on soumet à l'action de l'eau pour en séparer les acides volatils ne soit exposée à l'air que le moins possible. Si on opère sur de petites quantités, il est avantageux de laver la matière grasse dans un flacon fermé.

602. Je vais exposer la manière d'analyser: 1° la matière grasse saponifiée, qui peut être formée de trois acides, le stéarique, le margarique et l'oléique; 2° le liquide aqueux, qui contient toujours de la glycérine, et dans plusieurs cas un ou plusieurs acides volatils.

§ I^{ex}. Analyse de la matière grasse saponifiée, et préparation des acides gras fixes.

ARTICLE Ier.

Analyse de la matière grasse du savon de graisse humaine, formée d'acides margarique et oléique.

Premier procédé. 603. On met dans une capsule de porcelaine ou un ballon la graisse saponifiée avec 6 à 7 fois son poids d'eau; on fait chauffer, puis on y verse peu à peu de l'eau de potasse caustique en agitant chaque fois la liqueur, et cela jusqu'à ce que toute la matière grasse soit parfaitement dissoute. On transvase la dissolution dans un vaisseau où il y a une quantité d'eau qui est égale à 40 ou 45 fois le poids

de la matière grasse; on l'abandonne à une température de 12 à 15°; peu à peu il se produit un dépôt nacré de bimargarate de potasse tenant du suroléate de même base. Lorsqu'il n'augmente plus visiblement, on décante la liqueur surnageante, on verse de l'eau sur le dépôt afin de le laver, puis on jette le tout sur un filtre; on fait évaporer les lavages. Quand ils sont suffisamment concentrés, on y réunit la liqueur qui a été décantée de dessus le dépôt nacré, on fait concentrer le tout, puis on y verse assez d'acide tartarique pour neutraliser la plus grande partie de l'alcali qui a été mis à nu par la décomposition du margarate de potasse. Après ces opérations, on soumet la liqueur à des traitements successifs semblables à celui que je viens de décrire, jusqu'à ce qu'enfin on obtienne un liquide qui ne donne plus de dépôt nacré.

604. On rassemble les dépôts nacrés; après qu'ils Préparation ont été égouttés et séchés, on les traite par l'alcool margarique. bouillant d'une densité de 0,820; on fait trois lavages en employant chaque fois 8 parties d'alcool; on filtre chaque lavage bouillant ; le premier se prend en masse par le refroidissement : ordinairement le troisième ne dépose presque rien, quoiqu'il reste environ 0,03 de résidu insoluble. Ce résidu est formé de margarates de chaux et de fer, dont les bases proviennent de la matière qui a été saponifiée et des filtres. On jette le premier lavage alcoolique refroidi sur un filtre. Quand le dépôt

est bien égoutté, on verse dessus successivement le deuxième et le troisième lavage, on y jette ensuite de l'alcool, et enfin on presse fortement le filtre. Le dépôt retient encore du suroléate de potasse ; pour l'en séparer, on le dissout dans l'alcool bouillant; on laisse refroidir la solution et on la filtre. Si le dépôt contient un acide fusible au-dessous de 60°, on le soumet à un traitement semblable aux deux précédents.

605. Les liqueurs alcooliques d'où le bimargarate de potasse s'est précipité retiennent une quantité notable de ce sel en dissolution, ainsi que du suroléate de même base. En les faisant concentrer, puis refroidir, on obtient, 1° un dépôt formé de ces deux sels; 2° une eau-mère tenant en dissolution une matière qui ne diffère de ce dépôt que parce que le suroléate de potasse y est dans une proportion plus forte relativement au bimargarate.

606. Quand on a obtenu un bimargarate dont l'acide est fusible à 60°, on le fait chauffer dans une capsule avec de l'eau et de l'acide hydrochlorique. Celui-ci s'empare de la potasse, et l'acide margarique vient surnager au-dessus du liquide aqueux; dès que cet acide est figé, on l'enlève et on le lave avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne précipite plus le nitrate d'argent. Si l'acide était mêlé de quelques parties étrangères, il faudrait le faire fondre et le filtrer dans du papier joseph privé de sous-carbonate de chaux.

607. Quand la dissolution de savon (603) ne donne plus de dépôt nacré, on la fait concentrer et on y verse un léger excès d'acide tartarique ; celui-ci s'unit à la potasse, et l'acide oléique qui en est séparé vient nager sur le liquide aqueux; on enlève l'acide oléique avec une pipette, on l'agite avec de l'eau chaude pour le laver. On le recueille ensuite dans un petit vase, et on l'expose à des degrés de température de plus en plus bas, qui doivent être insuffisants pour en congeler la totalité de la masse. Après chaque exposition de l'acide oléique à un certain degré de froid, il est nécessaire de le filtrer dans un papier lavé à l'acide hydrochlorique, afin de séparer l'acide margarique qui s'est congelé.

608. S'il n'existait pas d'affinité entre l'oléate et Explication le margarate de potasse, il arriverait qu'après avoir dissous ces deux sels dans l'eau bouillante, on obtiendrait par le refroidissement une solution pure d'oléate de potasse et un dépôt de margarate ou de bimargarate de potasse, ou enfin un mélange de ces deux derniers sels suivant la proportion d'eau employée : le résultat serait encore le même si on appliquait l'eau froide au savon, l'oléate serait dissous à l'exclusion de l'acide margarique; mais comme cette affinité existe, les choses se passent autrement. Lorsqu'on laisse refroidir la solution de potasse chaude qu'on vient de neutraliser par les acides oléique et margarique, une portion seulement de l'acide margarique se précipite à l'état

Préparation de l'acide oléique.

de ce procédé.

de sur-sel; l'autre portion reste en dissolution dans de l'eau qui contient à la fois de la potasse et de l'oléate de potasse. La liqueur refroidie abandonnée à elle-même, à une température constante, continue à se troubler pendant quelque temps, parce que la force de solidité du sur-sel détermine la décomposition d'une nouvelle quantité de margarate neutre, jusqu'au moment où cette force est en équilibre avec la force dissolvante de l'alcali mis à nu et de l'oléate. Si à cette époque on abaisse la température du liquide, ou bien encore si on affaiblit l'énergie de l'alcali et de l'oléate au moyen d'une addition d'eau; ou enfin si on neutralise la plus grande partie de l'alcali mis à nu, la force de solidité détermine un troisième dépôt de bimargarate. Dans ce dernier cas surtout, il s'établit un nouvel équilibre entre l'oléate et le margarate, qu'il n'est plus possible de rompre, sans déterminer à la fois la décomposition de l'oléate et celle du margarate en alcali et en sur-sels qui se déposent. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire dans la préparation de l'acide oléique de décomposer l'oléate de potasse, quoiqu'il retienne encore de l'acide margarique, et d'exposer ensuite l'acide oléique qui en provient à des températures de plus en plus basses, afin d'opérer la congélation de l'acide margarique.

Deuxième procédé. 609. On traite à froid 100 parties de savon de graisse humaine à base de potasse, aussi sec que possible, par 200 parties d'alcool d'une densité de

0,821; après vingt-quatre heures de macération on filtre et on passe de l'alcool sur la matière restée sur le filtre, qui est pour la plus grande partie composée de margarate de potasse, l'oléate de cette base s'étant dissous en grande quantité dans l'alcool.

610. On dissout dans 200 parties d'alcool chaud la matière restée sur le filtre; par le refroidissement, on obtient un dépôt de margarate de potasse. On doit le faire égoutter, puis le redissoudre dans l'alcool chaud : on obtient un nouveau dépôt qu'il faut retraiter de la même manière jusqu'à ce qu'il donne un acide fusible à 60°.

611. Quant au margarate qui reste en dissolution avec de l'oléate dans l'alcool refroidi, on l'obtient par la concentration et le refroidissement, et on le traite comme le précédent.

612. L'oléate de potasse qui a été dissous par l'alcool froid doit être traité de la manière suivante : on fait évaporer doucement l'alcool, et on applique au résidu de l'alcool froid, le plus concentré est le meilleur; l'oléate est dissous, et se trouve aussi séparé d'une quantité notable de margarate qui ne l'est pas. Après deux ou trois traitements, on obtient un oléate entièrement soluble dans l'alcool froid; quand on y est parvenu, on décompose l'oléate dissous dans l'eau par l'acide hydrochlorique ou tartarique, et on traite l'acide oléique comme il est dit (607).

ARTICLE II.

Analyse de la matière grasse formée d'acides stéarique, margarique et oléique, provenant des savons des graisses de mouton, de bœuf et de porc.

Premier procédé. 613. On dissout la graisse saponifiée de mouton dans l'eau de potasse faible, ainsi qu'on l'a fait pour la graisse saponifiée d'homme (603) : on réduit la solution, 1° en *matière nacrée*, 2° en *oléate de potasse*.

Préparation de l'acide stéarique. 614. La matière nacrée est formée de bistéarate, de bimargarate et de suroléate de potasse; on la fait sécher, et on la traite par l'alcool bouillant de la même manière qu'on a traité la matière nacrée du savon de graisse humaine (604). Après plusieurs traitements successifs d'une quantité donnée de matière nacrée, on obtient un dépôt de bistéarate dont l'acide est fusible à 70°; on isole ensuite l'acide de la potasse par l'acide tartarique ou hydrochlorique (606).

Préparation de l'acide margarique. 615. Quant aux lavages alcooliques d'où le bistéarate a été séparé, ils contiennent du bistéarate, du bimargarate et du suroléate de potasse. En les faisant concentrer et refroidir, on obtient, 1° un dépôt formé de ces trois sels; 2° une dissolution de ces trois sels : mais il y a cette différence entre le dépôt et la matière dissoute, que dans le premier

le suroléate est en petite quantité, tandis qu'il est la partie dominante de la dissolution.

616. En traitant le dépôt (615) par l'alcool chaud, faisant refroidir la dissolution, puis soumettant le nouveau dépôt au même cercle d'opérations, on finit par avoir, 1° du bistéarate de potasse; 2° du bimargarate de potasse dont l'acide est fusible de 56 à 60°; j'ai essayé en vain de convertir ce dernier en suroléate et en bistéarate : les traitements que je lui ai fait subir dans cette vue, loin de rendre l'acide moins fusible, ont au contraire abaissé son terme de fusion de quelques degrés.

617. Elle est la même que celle de l'acide oléique du savon de graisse humaine (607).

618. On traite le savon à base de potasse par l'alcool froid, ainsi qu'il est dit (609).

619. La matière indissoute dans l'alcool froid est formée de stéarate, de margarate de potasse, et d'une faible quantité d'oléate de même base. On la soumet au même genre de traitement que celui que j'ai suivi pour analyser la matière nacrée du savon de mouton (614).

620. Le traitement de l'oléate de potasse est le même que celui qui est décrit (612).

621. C'est par ce procédé que j'ai analysé la matière grasse des savons des graisses de mouton, de bœuf, de porc, et celle du savon de beurre de vache.

622. (a) Dans la crainte que la chaleur n'eût altéré Observations l'acide stéarique qui pouvait exister dans la graisse ces sur l'ex-

Préparation de l'acide oléique.

Deuxième procédé.

traction de l'acide margarique. humaine saponifiée, pendant les traitements précités, j'ai fait un savon avec cette graisse en opérant au bain-marie ; la matière grasse de ce savon, séparée de son alcali au moyen de l'acide tartarique , a été unie à la potasse , et le savon qu'on a obtenu a été traité par l'alcool. Toutes ces opérations ont été faites au bain-marie , et malgré cela on n'a obtenu que de l'acide fusible à 60°.

(b) On a pris de la matière grasse provenant d'un savon préparé au bain-marie; on l'a soumise à la presse entre des papiers, jusqu'à ce qu'elle ne les tachât plus; dans cet état elle était fusible à 55°. On en a uni 75⁶ à la potasse pure. On a traité le savon par l'alcool froid d'une densité de 0,816 à trois reprises; on a obtenu un sel blanc assez brillant, dont l'acide était fusible de 59°,5 à 60°. Ce dépôt, redissous cinq fois de suite dans l'alcool, a donné un dernier dépôt dont l'acide était fusible à 60°.

(c) On a fait un autre savon de graisse humaine avec du sous-carbonate de potasse, et le résultat analytique a été le même.

(d) Enfin, en exposant du stéarate de potasse dissous dans l'eau et dans l'alcool à une température de 60 à 70°, pendant 150 heures, et en même temps au contact de l'oxygène pur, l'acide stéarique n'a point été altéré.

§ II. Examen du liquide aqueux ; préparation de la glycérine et des acides volatils.

623. Comme la plupart des corps gras saponifiables ne donnent pas d'acides volatils par la saponification, il est nécessaire, avant de procéder à l'analyse du liquide aqueux (602), de reconnaître si celui-ci en contient. Pour cela, il suffit de distiller une portion de ce liquide, de mettre dans le produit de la distillation une quantité de baryte sensible à l'hématine, de faire évaporer et de reprendre le résidu par l'eau; de filtrer, et de voir si le liquide filtré contient quelque sel ; s'il n'en contient pas, l'examen du liquide aqueux est très simple.

624. On fait évaporer à siccité le liquide aqueux, et on traite le résidu par l'alcool déphlegmé ; l'alcool filtré, puis évaporé, laisse la glycérine sous la forme d'un liquide syrupeux. Par la raison que l'alcool dissout un peu le tartrate et le phosphate de potasse, on trouve toujours des traces de sel dans la glycérine : c'est pourquoi, lorsqu'on veut obtenir cette substance parfaitement exempte de matière saline, il faut mettre dans une capsule parties égales de graisse de porc et de massicot bien pur, avec une certaine quantité d'eau ; exposer les matières à la température de 100°; remplacer l'eau qui s'évapore. Dans ce cas, la graisse se saponifie; mais, comme les acides gras fixes qui se manifestent forment une combinaison insoluble avec l'oxyde de plomb , la

Le liquide aqueux ne contient pas d'acide volatil.

glycérine est seule dissoute avec une trace de cet oxyde. Il est bon de décanter de temps en temps l'eau qui a bouilli sur les matières, afin d'éviter que les portions de glycérine qui se manifestent d'abord soient exposées à la chaleur pendant toute la durée de l'opération : on filtre l'eau, et on la fait évaporer au bain-marie.

Le liquide aqueux contient des acides volatils.

625. Si la matière grasse qu'on a saponifiée a donné un ou plusieurs acides volatils, il faut d'abord mettre le liquide aqueux, provenant de la décomposition du savon par l'acide tartarique ou phosphorique (601), dans un flacon fermé à l'émeri, y ajouter assez d'acide pour convertir le tartrate ou le phosphate en sur-sel, attendre que celui-ci soit déposé s'il n'est pas entièrement dissous, décanter le liquide éclairci, et le distiller dans une grande cornue de verre à laquelle on a adapté un ballon tubulé à long col. Le produit acide volatil se distille avec l'eau, et l'on obtient un résidu formé de glycérine et de bitartrate ou de sur-phosphate de potasse.

626. La masse saline, qui peut s'être déposée dans le flacon où l'on a sur-saturé le sel du liquide aqueux par l'acide tartarique ou par l'acide phosphorique (625), étant imprégnée d'acide volatil ou d'acides volatils, il faut la laver un grand nombre de fois pour l'en dépouiller entièrement. On emploie à cet usage les eaux qui ont servi à laver la matière grasse saponifiée (601): on soumet ensuite chaque lavage à la distillation.

627. On réunit tous les résidus de distillation; on les fait évaporer à siccité, et on les traite par l'alcool déphlegmé pour dissoudre la glycérine. Si l'on avait employé trop d'acide tartarique ou phosphorique, pour saturer le liquide aqueux, l'excès d'acide serait dissous avec la glycérine.

628. Quant aux produits des distillations qui contiennent l'acide volatil ou les acides volatils, on les réunit; on en fait évaporer une petite quantité pour savoir s'ils ne laissent pas de matière saline fixe, laquelle viendrait de ce que les distillations auraient été faites trop précipitamment : dans ce cas, il faudrait les distiller de nouveau. Enfin, quand on est parvenu à avoir un produit pur, on le sature avec de l'hydrate de baryte cristallisé; puis on fait évaporer à siccité, si le produit de la distillation ne contient qu'un seul acide, comme cela a lieu pour celui qui provient du liquide aqueux obtenu de la décomposition du savon d'huile de dauphin ou de marsouin; si ce produit contient plusieurs acides, comme cela a lieu pour celui qui provient du liquide aqueux obtenu de la décomposition du savon de beurre de vache, on sépare ces acides en traitant par l'eau les sels desséchés qu'ils forment avec la baryte, ainsi que je le dirai plus bas '.

' Je me suis assuré que quand on emploie un excès de baryte pour neutraliser le produit de la distillation du liquide aqueux du beurre, le résidu insoluble qu'on obtient

ARTICLE Ier.

Préparation de l'acide phocénique hydraté.

Premier procédé. 629. On met 100 parties de phocénate de baryte sec dans un tube de verre étroit, fermé à un bout; on verse dessus 205 parties d'acide phosphorique aqueux d'une densité de 1,12, et on agite avec un fil de platine : on obtient 1° du phosphate de baryte à l'état solide; 2° un liquide aqueux saturé d'acide phocénique¹, et contenant en outre du phosphate acide de baryte; 3° de l'acide phocénique hydraté qui surnage sur le liquide aqueux.

630. On décante l'acide phocénique avec une pipette; il est ordinairement légèrement coloré en jaune; il a une densité de 0,954 à la température de 21°. Si on le distille doucement au bain de sable, il se volatilise un *produit liquide A* incolore, qui se partage en deux couches, et il reste une *matière* épaisse de couleur brune *B*.

A. Produit liquide. 631. La couche la plus légère et la plus abondante est l'acide phocénique hydraté d'une densité de 0,933 à 28°. Pour l'obtenir à l'état de pu-

est du sous-carbonate de baryte pur, formé par l'acide carbonique de l'air et la baryte en excès.

¹ En saturant le liquide aqueux par l'eau de baryte, on précipite le phosphate de baryte, ainsi que l'acide phosphorique qui n'est pas neutralisé ; il reste dans la liqueur du phocénate de baryte qui a toutes les propriétés que j'ai reconnues à ce sel.

reté, on le met en macération pendant quatre jours, sur 2 à 3 fois son poids de chlorure de calcium contenu dans une petite cornue de verre munie d'un récipient; puis on le distille au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. L'acide ainsi obtenu a une densité de 0,932 à 20°. Il ne précipite pas le nitrate d'argent.

652. Quant à la couche la plus dense du liquide A, elle n'est qu'en très petite quantité par rapport à la première; et elle m'a paru une simple solution aqueuse d'acide phocénique. Elle est plus volatile que l'acide de la première couche.

633. Cette matière ne contient pas sensiblement d'acide phosphorique : elle provient d'une portion d'acide phocénique qui a été altérée par l'action de l'air et de la chaleur.

634. On met, dans un tube fermé à un bout, 100 parties de phocénate de baryte sec avec 53,4 parties d'acide sulfurique à 66° préalablement étendu de 33, 4 parties d'eau; on agite le mélange avec un fil de platine; on obtient 1° du sulfate de baryte, 2° un liquide aqueux, 3° de l'acide phocénique hydraté qui surnage sur le liquide aqueux. On décante celui-ci avec une pipette; en ajoutant au résidu 33, 4 parties d'eau, on obtient une nouvelle quantité d'acide phocénique hydraté, qu'on décante et qu'on ajoute à l'autre quantité. Après cette opération, on ne sépare plus d'acide phocénique hydraté en versant dans le tube 53,4 parties B. Matière épaisse de couleur brune.

Deuxième procédé.

d'eau contenant 13 parties d'acide sulfurique à 66°. Si alors on neutralise le liquide aqueux par de l'eau de baryte, il reste dans la liqueur du phocénate de cette base, qui a toutes les propriétés que nous avons reconnues à ce sel.

635. L'acide phocénique hydraté est ordinairement légèrement coloré en jaune; il a une densité de 0,946 à 28°; si on le distille doucement au bain de sable, il passe un produit liquide \mathcal{A} incolore, qui se partage en deux couches, et il reste une matière épaisse de couleur rousse B.

A. Produit liquide.

636. La couche la plus légère est l'acide phocénique hydraté d'une densité de 0,932 à 28°; la couche inférieure est extrêmement petite relativement à la première; elle est certainement une solution aqueuse d'acide phocénique; elle a une tension plus forte que l'acide hydraté. Si on la laisse en contact avec le dernier, elle disparaît parce qu'elle est dissoute. Si alors on distille au bainmarie la solution sur deux fois son poids de chlorure de calcium et qu'on fractionne le produit en portions, on trouve à chacune d'elles une densité de 0,932 à 28°. Il ne précipite pas le nitrate d'argent.

B. Matière épaisse de couleur rousse. 637. Ce résidu contient une huile bitumineuse brune et un liquide acide qui, étant neutralisé par l'eau de baryte, ne donne pas de précipité; mais si on fait évaporer le tout à siccité, et qu'on calcine le résidu dans un tube, il reste de la baryte carbonatée mêlée d'un atome de sulfure. Cette expérience

prouve que si l'acide sulfurique existe dans l'acide phocénique hydraté (635), ce n'est que dans une proportion excessivement faible.

ARTICLE II.

Préparation des acides du beurre.

638. Les sels barytiques formés par les acides du beurre doivent être traités par le procédé suivant, quand on les a obtenus à l'état sec (628).

(a) On en met 100 parties dans 277 parties d'eau à la température ordinaire; après 24 heures de macération, on décante une *première solution*; et en faisant évaporer une petite quantité pesée, le poids du résidu qu'on obtient fait connaître la proportion du sel et de l'eau qui constituent la solution. Cette proportion déterminée, on a facilement le poids du sel que les 277 parties d'eau ont dissous. En retranchant ce poids de celui des 100 parties de sel, on a la quantité de la matière indissoute que je nommerai *premier résidu*.

(b) On met le premier résidu avec une proportion d'eau égale à celle qui constitue la première solution, et après une macération de 24 heures, on décante une seconde solution : on détermine, 1° la proportion de sel et d'eau qui la constitue; 2° le poids de la matière indissoute, que je nommerai second résidu.

(c) En procédant sur le second résidu comme sur

le premier, on obtient une troisième solution et un troisième résidu, que l'on soumet au même traitement que le premier et le deuxième résidu. On continue ce mode de traitement jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien, ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le sous-carbonate de baryte qui a été formé pendant les opérations que je viens de décrire, par l'acide carbonique de l'air et celui de l'eau qui ont réagi sur une portion des sels barytiques.

639. En faisant cristalliser spontanément les solutions, on obtient un nombre considérable de cristallisations différentes, qu'on peut cependant réduire à huit principales, y compris les quatre cristallisations qui appartiennent au butirate, au caprate et au caproate de baryte, et que j'ai décrites aux articles de ces sels (livre II). Mais avant de parler des premières cristallisations, je crois devoir revenir sur les quatre dernières, afin d'exposer les expériences qui m'ont fait conclure qu'elles appartiennent à des espèces définies, tandis que les autres cristallisations sont des combinaisons indéfinies ou des mélanges de deux ou de plusieurs espèces de sels.

PREMIÈRE CRISTALLISATION.

Butirate de baryte:

640. On ne peut séparer plusieurs sortes de matières du butirate de baryte par la cristallisation :

voici les circonstances dans lesquelles j'ai fait mes expériences.

641. 20⁸,4 de butirate de baryte pulvérisé, qui auraient demandé 57⁸,7 d'eau pour être dissous à la température de 20 à 25°, ont été misavec 9⁸,45 d'eau dans un flacon fermé. Après 24 heures, les matières étaient en pâte; et, comme il n'était pas possible de les filtrer dans cet état, on y a ajouté 9⁸,45 d'eau, et 24 heures après on a filtré.

1^{re} solution. Elle était formée de

Le résidu resté sur le filtre, égoutté, a été lavé avec 9⁸,45 d'eau; le lavage ainsi que la première solution ont été évaporés spontanément.

Le résidu lavé a été mis avec 9⁸,45 d'eau; après 24 heures on a filtré.

2° solution. Elle était formée de

Le résidu resté sur le filtre, égoutté, a été lavé avec 9⁸,45 d'eau; le lavage ainsi que la seconde solution ont été évaporés spontanément.

Le résidu lavé a été mis avec 9⁸,45 d'eau ; après 24 heures on a filtré.

3^e solution. Elle était formée de

Le résidu resté sur le filtre a été dissous par 9⁸,45 d'eau qu'on a passés dessus, dans l'intention de le laver.

Parce que je n'ai pu remarquer de différence dans les cristallisations obtenues des quatre solutions évaporées spontanément à une température comprise entre 20 et 25°, ainsi que dans celles des lavages des résidus, j'ai conclu que l'eau ne réduit pas le butirate de baryte en plusieurs matières.

642. Aux expériences précédentes il faut ajouter les suivantes : on a pris 13^s de butirate de baryte qui avaient été dissous en premier lieu, et 5^s,8 de butirate de baryte qui avaient été dissous en second lieu ; on les a traités comme il est dit (641). Voici les résultats :

A. Butirate 13⁵ mis avec 12⁵ d'eau à 21° ont donné, 1^{re} sodissous en premier lieu. lution

1° résidu mis avec 6° d'eau à 26° a donné, 2° solution

2° résidu mis avec 6⁸ d'eau à 26° a donné, 3° solution

3° résidu mis avec 6⁶ d'eau à 26° a donné, 4° solution

Enfin toutes ces solutions ont cristallisé de la même manière.

5^s,8 mis avec 5^s,32 d'eau à 26° ont donné, 1^{re} solution B. Butirate dissous en second lieu.

1° résidu mis avec 58,32 d'eau à 27°, a donné, 2° solution

2° résidu mis avec 5⁸,32 d'eau à 22°, tout a été dissous; conséquemment nous ne pouvons pas savoir si la solution était saturée : elle était formée de

Toutes ces solutions ont cristallisé sensiblement de la même manière que la solution du butirate A.

643. Quand on traite le butirate de chaux par l'eau à la température de 15°, on ne le réduit pas en plusieurs sortes de sels; c'est ce que prouvent les expériences suivantes.

Butirate de chaux traité par l'eau.

5^s de sel ont été mis avec 8^s d'eau. 1^{re} solution :

Eau. 100 Sel.. 17,58

1er résidu mis avec 8g d'eau a donné, 2e solution :

2° résidu mis avec 4^s d'eau a donné, 3° solution :

3° résidu ; il a été dissous dans une quantité d'eau suffisante : la solution a donné des cristaux absolument semblables à ceux des trois premières.

644. Le butirate de strontiane traité par l'eau, de la même manière que les butirates de baryte et de chaux, a donné les mêmes résultats.

DEUXIÈME CRISTALLISATION.

Caprate de baryte.

Caprate de baryte traité par l'eau.

Butirate de strontiane

traité par l'eau.

> 645. 2⁸,718 de ce sel réduit en poudre fine ont été mis avec 75⁸ d'eau distillée dans un flacon fermé; les matières ont été agitées de temps en temps; la température était de 25°; après 48 heures l'eau a été décantée, et mise à évaporer spontanément sous la désignation de *première solution*; le résidu a été traité par 75⁸ d'eau : on a obtenu une *seconde solution* et un second résidu qui a été traité de nou-

veau par 75^s d'eau; et ainsi de suite. Les solutions étaient formées de

1re solution. 2e solut. 3e solut. 4e solut. 5e solut. 6e solut. Eau... 100 ... 100 ... 100 ... 100 ... 100 ... 100 Sel. . . 0,54 . . 0,56 . . 0,56 . . 0,50 . . 0,50 . . 0,30

646. Craignant que la sixième solution n'eût pas eu le temps de se saturer, parce que le résidu salin était en petite quantité et qu'il était formé des parties les plus grossières du sel qu'on avait mis en expérience, et que par cela même les corps qui devaient agir présentaient moins de surface que dans les premières solutions, j'ai fait évaporer la sixième solution à siccité ; j'ai réduit la matière fixe en poudre fine ainsi que le sixième résidu salin, et j'ai mis le tout en contact avec l'eau. Cette fois j'ai obtenu une solution composée de

Eau.	•	•	•	•				100
Sel								

Toutes les solutions évaporées spontanément n'ont donné que des cristaux de caprate.

647. Le caprate de strontiane, traité de la même manière que le caprate de baryte, a donné le même résultat.

Caprate de strontiane traité par l'eau.

TROISIÈME ET QUATRIÈME CRISTALLISATIONS.

Caproate de baryte en lames et en aiguilles.

648. 118,7 de caproate de baryte pulvérisé ont Caproate de été mis avec 248,36 d'eau dans un flacon fermé :

baryte traité par l'eau.

on a abandonné les matières dans un lieu dont la température était de 20 à 23°, et après 24 heures on a filtré. On a passé sur le filtre 12⁸,18, d'eau. On a obtenu par ce moyen une 1^{re} solution, un 1^{er} lavage et un 1^{er} résidu : celui-ci a été soumis à l'action de 24⁸,36 d'eau; on a obtenu une 2^e solution, un 2^e lavage fait comme le précédent avec 12⁸,18 d'eau; et enfin un 2^e résidu qui a été traité comme le premier; ainsi de suite. Les solutions étaient formées de

1^{re} solution. 2^e solut. 3^e solut. 4^e solut. après 3 jours. Eau. . . 100 . . . 100 . . . 100 Sel. . . 8,1 . . . 7,88 . . . 7,24 . . . 7,58

649. Ayant observé que le 4° résidu était formé de lamelles, cela m'a fait penser que si les trois dernières solutions contenaient moins de sel que la première, cela tenait au défaut de division de la matière à dissoudre ; en conséquence j'ai réduit le 4° résidu en poudre aussi fine qu'il m'a été possible, et cela est assez difficile à cause de la flexibilité des cristaux de caproate. 1⁸,4 de cette poudre mis en contact à 21° avec 10⁸ d'eau pendant huit jours, ont donné une solution formée de

650. Le résidu a été mis avec 7^s d'eau, et après 48 heures on a décanté une liqueur formée de

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS.

Ce qui n'avait pas été dissous était inappréciable.

651. Toutes les solutions, ainsi que les lavages, évaporés spontanément, ont donné des cristaux absolument identiques par la forme, l'aspect, enfin par toutes les propriétés physiques.

652. Quand on traite le caproate de chaux par Caproate de l'eau à la température de 14°, on ne le réduit pas en plusieurs sortes de sels : c'est ce que prouvent les expériences suivantes.

chaux traité par l'eau.

38 mis avec 138 d'eau ont donné, 1re solution

Eau. 100 Sel..... 2,04

1er résidu mis avec 25s d'eau a donné, 2e solution

Eau. 100 Sel..... 2,04

2° résidu mis avec 25^s d'eau a donné, 3° solution

Eau. 100 Sel..... 1,99

3° résidu mis avec 25^s d'eau a donné, 4° solution

Eau. . . . 100 Sel.... 1,99

4º résidu mis avec 25^s d'eau a donné, 5º solution

Eau. 100 Sel..... 1,94

5° résidu. Il a été dissous par une quantité d'eau suffisante. Cette solution rapprochée a donné des cristaux absolument semblables à ceux des 5 premières solutions; l'eau-mère de ces cristaux était formée de

CINQUIÈME CRISTALLISATION.

653. Elle est sous la forme de petites lames réunies en crêtes de coq, ou en sphéroïdes. Ces cristaux conservent leur transparence à l'air et même dans le vide sec ; dans cette dernière circonstance ils ne perdent pas d'eau; pour 100 d'acide sec, ils contiennent 95 de baryte. Ils ont une odeur qui n'est pas aussi forte que celle du butirate de baryte, et qui par là même se rapproche davantage de celle du beurre frais. 100 parties d'eau à 10°,5 ont dissous 37,55 parties de cristaux. Je n'ai pu à cette même température les réduire en plusieurs sortes de cristaux; le seul indice qui m'ait fait soupçonner qu'ils étaient formés de plusieurs espèces de sels, c'est qu'en les examinant avec attention, -j'ai aperçu quelques parties d'un blanc d'émail au milieu de ces cristaux.

654. Je les ai fait dissoudre dans l'eau; la solution évaporée spontanément dans une atmosphère de

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS. 225

25 à 32° a donné des cristaux que j'ai séparés de leur eau-mère. En reprenant ces mêmes cristaux par l'eau, et faisant cristalliser leur eau-mère, j'ai réduit la cinquième cristallisation :

1º En cristaux d'un blanc d'émail, comme empâtés.

Ils seront examinés sous la dénomination de 7° cristallisation.

2° En aiguilles transparentes.

Elles seront examinées sous la dénomination de 6° cristallisation.

655. Lorsque le liquide aqueux où se trouvent les acides du beurre (602) n'a été distillé qu'une fois, il contient toujours une quantité sensible de glycérine et de bitartrate ou de phosphate de potasse qui ont été projetés de la cornue dans le récipient par l'ébullition du liquide. Dans ce cas, lorsqu'on sature par l'eau de baryte le produit de la distillation, l'acide tartarique ou phosphorique est précipité par une portion de baryte, et la potasse qui s'y trouvait unie se combine à une portion des acides du beurre. Il résulte de là qu'en faisant cristalliser la liqueur qui contient les sels de baryte, on finit par obtenir des eaux-mères beaucoup plus chargées de sel que les eaux-mères qui donnent les cristaux que j'appelle 6^e cristallisation. Les premières eaux-mères sont de deux sortes : les unes se prennent en masse ; elles sont principalement formées de butirate de baryte, de butirate et de caproate de potasse ; les autres sont incristallisables à l'air ; elles

Remarque.

LIV. III, CHAP. I.

sont principalement formées de butirate de potasse et de glycérine. Si ces eaux-mères contiennent du caprate, ce n'est que dans une proportion très faible.

SIXIÈME CRISTALLISATION.

656. Les aiguilles transparentes ont été réduites : 1° En butirate de baryte cristallisé en prismes allongés. Ce sel était très abondant : on l'a obtenu pur en le faisant recristalliser.

2° En une eau-mère qui a été réduite en *aiguilles* fines transparentes et en octaèdres. Ceux-ci n'étaient qu'en très petite quantité, puisque 150 parties de sels du beurre en ont donné à peine 1 partie.

A. Aiguilles fines transparentes. pa

657. 100 parties de ces aiguilles, décomposées par l'acide sulfurique, donnaient 72 parties de résidu sulfaté; 100 parties de butirate de baryte en donnent 75,2.

658. Ces aiguilles ont été traitées par un poids d'eau égal au leur.

1^{re} solution formée de

Elle a donné des *aiguilles fines* et des *octaèdres*. Le *résidu* a été traité par une quantité d'eau égale à celle qui avait servi à la 1^{re} solution.

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS. 227 2^e solution formée de

Elle a donné des *aiguilles fines transparentes* semblables à celles qui avaient été traitées.

Le 2° résidu a été dissous dans une quantité d'eau suffisante ; la solution a donné du *butirate de ba*ryte cristallisé en prismes allongés.

Il suit de ces expériences que les aiguilles fines transparentes étaient formées de butirate de baryte et de cristaux octaèdres.

659. De l'eau qui était restée sur un excès de cristaux octaèdres, à la température de 18°, a produit une solution formée de 11 mo.L.(223) etabl

B. Cristaux octaèdres.

660. 100 parties de ces cristaux, décomposées par l'acide sulfurique, ont donné 68 parties de résidu sulfaté. D'après ce résultat et l'odeur de beurre des cristaux, qui était aussi forte que celle du butirate pur, j'ai soupçonné qu'ils pouvaient être formés de deux butirates ; c'est ce qui a été confirmé par l'analyse et la synthèse : 1° par l'analyse, j'y ai découvert la baryte et la chaux ; 2° ayant dissous dans l'eau 2 parties de butirate de chaux et 3 parties de butirate de baryte, j'ai obtenu par évaporation spontanée de beaux cristaux octaèdres.

LIV. III, CHAP. I.

661. Le butirate de chaux trouvé dans les sels barytiques du beurre provenait de la réaction du sous-carbonate de chaux des filtres de papier sur le butirate de baryte.

SEPTIÈME CRISTALLISATION.

662. Parce que cette cristallisation est formée de trois espèces de sels au moins, unies en des proportions très variées, les cristaux que nous y rapportons diffèrent les uns des autres par leurs propriétés physiques et leur solubilité dans l'eau. Leur odeur est plus ou moins butirique, mais elle est toujours moins prononcée que celle des cristaux précédents (656). Leur forme est très difficile à décrire, cependant ils présentent en général de petites aiguilles ou des lames opaques, et comme empâtées dans une matière d'un blanc d'émail. Je les ai réduits en cristaux de la 5° cristallisation, en caproate et en caprate; mais ce dernier sel était toujours en faible proportion. J'ai toujours commencé à les traiter par deux fois leur poids d'eau ; et le résidu était traité par une proportion d'eau égale à celle qui constituait la solution précédente; dès qu'on croyait apercevoir une différence de forme dans les cristaux qui se produisaient dans une liqueur, on décantait l'eau-mère, pour la faire cristalliser à part. 663. En traitant de cette manière :

1º Un échantillon A de la 7º cristallisation, on a eu

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS. 229

des solutions formées de

	1 ¹⁰ .		2°.		3°.
Eau.	100	•	100		100
Sel	38,30		31,75		19

2º Un échantillon B de la 7º cristallisation, on a eu des solutions formées de

	1re.			2°.		3°.	
Eau.	100	•		100			100
Sel	35,32			19			17

3° Un échantillon C de la 7° cristallisation, on a eu des solutions formées de

	l're.		2º.	3°.			
Eau.	100		100		100		
Sel	16,96		9,28		8,28		

Il restait un mélange de caproate et de caprate de baryte.

HUITIÈME CRISTALLISATION.

664. Les cristaux sont en feuillets ou en lamelles plus ou moins épaisses, toujours opaques, n'ayant pas l'odeur du beurre, mais celle de la sueur : des échantillons ont en outre l'odeur du bouc. Les lamelles se réunissent quelquefois sous la forme de choux-fleurs.

665. 100 parties de sel ont été mises avec 500 Traitement parties d'eau à 23°, pendant 24 heures.

d'un échantillon A.

1^{re} solution.

Eau. . . . 100 Sel. 8,29

Le 1er résidu a été mis avec 500 parties d'eau, pendant 24 heures. The about a low and a set 2° solution.

> Eau. . . .

Le 2° résidu a été mis avec 290,5 d'eau. 5° solution,

Eau.						100
Sel						2,67

Le 3° résidu, qui pesait 13,8 parties, a exigé plus de 517 parties d'eau pour être dissous.

Les deux premières dissolutions évaporées spontanément à une température de 23°, ont été réduites, 1° en petits cristaux écailleux, formés de caproate et de caprate; 2° en caproate.

La 3° solution a donné de petits cristaux écailleux qu'on a réduits, 1° en caprate; 2° en petites écailles formées de caprate et de caproate.

La 4° solution a donné, 1° de petits cristaux écailleux semblables à ceux de la 3° solution; 2° du caprate.

666. 100 parties ont été mises avec 800 parties d'eau à 10°; le 1er résidu a été mis avec la propor-

Traitement d'un échantillon B, qui

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS. 231

tion qui constituait la 1re solution et ainsi de suite

était en choux-fleurs.

1 ^{re} solutio		2° solut.	3º solut.	4° solut.	5° solut.
Eau. 100			100	100	100
Sel 7,76	• •	4,44	 0,7	0,5	0,4

La première solution a donné du caproate presque pur, et les trois dernières du caprate presque pur. La seconde solution a donné de petites écailles formées de caproate et de caprate.

100 parties, traitées comme l'échantillon B, ont donné

Traitement d'un échantillon C, qui était en choux-fleurs.

1^{re} solut. 2° solut. 3° solut. 4° solut. 5° solut. 6° solut. Eau. 100 . . 100 . . 100 . . 100 . . 100 . . 100 Sel. 8,54 . . 6,1 . . 3,3. . . 1 . . 0,65 . . 0,5

Préparation de l'acide butirique.

667. On met 100 parties de butirate de baryte dans un tube de verre fermé à un bout, avec 135 parties d'acide phosphorique d'une densité de 1,12 qu'on ajoute peu à peu. Il se sépare de l'acide butirique oléagineux, qui finit par se dissoudre. On ajoute 12 parties d'acide phosphorique d'une densité de 1,66, sur-le-champ il se sépare de l'acide oléagineux; on le décante; puis on ajoute 59 parties d'acide d'une densité de 1,12 : il se sépare de nouvel acide oléagineux qu'on mêle au premier.

668. Le liquide aqueux éténdu d'eau, puis neutralisé par l'eau de baryte et filtré, donne par l'éPremier procédé.

LIV. III, CHAP. I.

vaporation un sel qui a toutes les propriétés du butirate de baryte bien caractérisé. Il a l'odeur du beurre, et cristallise en longs prismes.

669. L'acide oléagineux a une densité de 1,0007 à 18° ¹; presque toujours il est coloré en jaune léger : il se congèle, entre le 7 et le 8° au-dessous de 0, en une matière blanche : il se dissout en toutes proportions dans l'eau. La dissolution de 1 partie d'acide et de ¹/₂ partie d'eau a une densité de 1,018. L'alcool à 0,794 le dissout en en précipitant un peu de phosphate acide de baryte.

670. L'acide oléagineux, distillé d'abord au bainmarie, a donné un premier produit; distillé ensuite au bain de sable, un second produit. Le résidu était noir; il contenait du surphosphate de baryte.

Premier produit. 671. À 17° sa densité était de 1,0055, ce qui prouve bien que les premières portions d'acide butirique qu'on distille sont plus aqueuses que les dernières.

4^s de cet acide mis avec 17^s,5 de chlorure de calcium se sont échauffés; après 16 heures, on a obtenu, en distillant au bain-marie, un produit dont la densité était de 0,979.

Deuxième produit. 672. A 17, sa densité était de 0,977.

Distillé sur 3 fois son poids de chlorure de calcium au bain-marie, on a obtenu un produit dont la densité était de 0,968.

¹ Un flacon contenant 7⁸,032 d'eau, contenait 7⁸,037 d'acide.

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS. 233

673. En mettant dans un tube de verre fermé à un bout 100 parties de butirate de baryte et 63,36 ¹ parties d'acide sulfurique à 66° étendu de 63,36 parties d'eau, on obtient un liquide acide limpide qu'on décante. En ajoutant au résidu 63,5 parties d'eau, on ne sépare plus d'acide liquide : on n'en sépare pas davantage en ajoutant 63,5 parties d'acide sulfurique.

674. Le sulfate de baryte forme une pâte claire, 1° avec l'eau qui n'est point entrée dans la composition de l'hydrate d'acide butirique; 2° avec l'acide sulfurique qui n'est point entré dans celle du sulfate de baryte. Si on délaie le tout dans l'eau, et qu'on neutralise par l'eau de baryte, on obtient une dissolution de butirate, dont l'acide était dissous dans l'acide sulfurique aqueux. Ce butirate a toutes les propriétés que nous avons trouvées à ce sel.

675. L'acide butirique est limpide, incolore ou presque incolore; sa densité à 5° est de 0,976²; il ne précipite pas le nitrate de baryte.

676. Distillé doucement au bain de sable, avec le contact de l'air, il a donné, 1° *un acide* parfaitement limpide et incolore, dont la densité à 10° était

¹ Cette quantité est le double de celle nécessaire pour neutraliser la baryte de butirate : cet excès d'acide est nécessaire pour obtenir le maximum d'acide butirique hydraté.

² J'en ai obtenu dont la densité était à 28° de 0,971.

Deuxième procédé.

LIV. III, CHAP. I.

de 0,968; 2° un résidu brun qui contenait de l'acide butirique pur et de l'acide butirique altéré coloré en brun; l'eau de baryte a dissous l'acide pur et une petite quantité de l'acide altéré : il est resté des flocons colorés, dont une portion était insoluble dans l'acide nitrique. Il n'y avait pas d'acide sulfurique.

677. L'acide butirique d'une densité de 0,968 distillé au bain-marie sur son poids de chlorure de calcium, après avoir macéré pendant trois jours avec ce dernier, a donné un produit dont la densité était de 0,9675 à 10°.

Préparation de l'acide caproïque.

678. On met dans un tube de verre fermé à un bout 100 parties de caproate de baryte avec 29,63 parties d'acide sulfurique à 66°, préalablement étendus de 29,63 parties d'eau : après 24 heures, on décante un liquide acide, limpide; c'est l'acide caproïque hydraté. En ajoutant 29,63 parties d'acide sulfurique étendu de 29,63 parties d'eau, on obtient encore un peu d'acide caproïque qu'on ajoute au premier. La quantité de ce produit est à très peu près de 50 parties.

679. Le sulfate de baryte forme une pâte claire avec de l'eau et l'acide sulfurique en excès : on délaie le tout dans l'eau, et en neutralisant par l'eau de baryte on obtient un sel semblable à celui qui a été décomposé.

PRODUITS DES SAPONIFICATIONS. 235

680. L'acide caproïque est limpide, incolore ou presque incolore. A 23°, sa densité est de 0,928; car un petit flacon contenant 6^s,287 d'eau contient 5^s,838 d'acide caproïque.

681. Cet acide ne contient pas d'acide sulfurique: si on le distille seul, et ensuite si on le met dans une petite cornue avec son poids de chlorure de calcium, et après 48 heures si on le distille au bain-marie, on obtient un 1^{er} produit qui a une densité de 0,923 à la température de 26°.

Préparation de l'acide caprique.

682. On a mis 2⁸,60 de caprate de baryte dans un tube fermé à un bout, avec 2⁸,06 d'acide phosphorique vitreux dissous dans 8⁸ d'eau; on a obtenu l'acide caprique hydraté sous la forme oléagineuse.

683. Cet acide était incolore ; à 12° sa densité était de 0,915 : il était congelé à 11°,5.

684. 0⁸,12 chauffés avec du massicot ont perdu 0⁸,01 d'eau.

685. L'acide hydraté, ayant été chauffé au bainmarie dans une petite cornue pendant 15 heures, n'a paru perdre que de l'eau acidulée : le résidu avait toutes les propriétés de l'acide caprique hydraté, ainsi qu'on s'en est assuré en le combinant avec de la baryte.

686. 28,95 de caprate de baryte ont été décomposés dans un tube fermé, par 18,40 d'acide sulPremier procéde.

Deuxième procédé.,

LIV. III, CHAP. I.

furique concentré, préalablement étendu de 1^s,40 d'eau.

687. L'acide hydraté qu'on a obtenu avait les propriétés qu'on a décrites liv. II, chap. vII, 1^{re} sect.

688. Le liquide aqueux d'où l'acide hydraté avait été séparé, ayant été étendu d'eau et neutralisé par la baryte pour en précipiter l'acide sulfurique, a donné du caprate de baryte par l'évaporation spontanée.

Préparation de l'acide hircique.

689. On décompose le savon de graisse de mouton à base de potasse par l'acide tartarique ou phosphorique; on distille le liquide aqueux, l'acide hircique se volatilise avec de l'eau. Lorsqu'on a un produit exempt des sels de potasse qui auraient pu passer mécaniquement dans le récipient (655), on le neutralise par l'hydrate de baryte; on fait évaporer le liquide à siccité, et on décompose l'hirciate de baryte par l'acide sulfurique préalablement étendu de son poids d'eau.

PRÉPARATION DE LA CÉTINE.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION ET SAPONIFICATION DE LA CÉTINE.

§ I. Préparation de la cétine.

690. La cétine, dont j'ai examiné les propriétés, avait été séparée, par le procédé suivant, d'une huile colorée en jaune que la cétine du commerce contient toujours.

691. 50^s de cétine fusible à 44° ont été triturés à froid avec 50^s d'alcool d'une densité de 0,816; les matières ont été abandonnées dans un lieu dont la température était de 18° à 20°; après vingt-quatre heures on a décanté l'alcool sur un filtre. Le résidu indissous a été traité par 100^s d'alcool bouillant dans un ballon, où on a laissé refroidir les matières : on a filtré. Le dépôt qui s'était précipité de l'alcool pendant le refroidissement, ainsi que la matière qui n'avait point été dissoute, ont été soumis à l'action de l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le lavage refroidi, filtré et évaporé, ne laissât plus ou presque plus de matière huileuse. La cétine préparée par ce moyen était fusible à 49°.

692. On a obtenu la matière huileuse en faisant

LIV. III, CHAP. 11.

évaporer doucement au bain-marie l'alcool qui avait macéré avec la cétine du commerce, ainsi que ceux qui avaient servi à faire les deux premiers lavages bouillants. Le résidu de leur évaporation commençait à se figer à 32°; à 23° il présentait beaucoup de cristaux de cétine et une huile jaune. On a séparé ces substances par la filtration.

Remarques sur cette l'huile. 693. Elle était jaune, elle exhalait l'odeur de la cétine du commerce, et n'avait pas d'action sur les réactifs colorés. A 18°, elle était encore fluide. Sa solubilité dans l'alcool à 0,821 était sensiblement plus grande que celle de la cétine fusible à 49°; elle était très difficile à saponifier par la potasse : cependant on est parvenu à la convertir en acide margarique, en acide oléique, et en une matière grasse non acide fusible à 20° environ, qui m'a paru congénère de l'éthal.

694. La petite quantité de l'huile extraite de la cétine, ne m'a pas permis d'en faire un examen suffisamment précis pour que je puisse lui assigner un rang définitif dans la classification des corps gras, mais tout porte à croire qu'elle appartient au quatrième genre de ces corps. Il serait curieux de savoir si cette huile serait à la cétine ce qu'est l'oléine aux stéarines.

695. L'huile dont je viens de parler rend la cétine à laquelle elle est unie plus fusible, puisque celle du commerce se fond à 44°; elle la rend aussi plus soluble dans l'alcool à 0,821, puisque 100

PRÉPARATION DE LA CÉTINE.

parties de ce liquide bouillant, qui ont dissous 2,5 parties de cétine pure, en ont dissous 3,5 de cétine du commerce; il est évident que la couleur jaunâtre et l'odeur désagréable de celle-ci sont dues à des principes étrangers à la cétine etmême à l'huile, car j'ai obtenu la cétine parfaitement incolore et presque inodore; et j'ai eu l'occasion d'observer de l'huile incolore, et qui n'avait qu'une très légère odeur. J'ignore à quel point l'oxygène de l'air et la lumière peuvent avoir d'action sur la cétine du commerce.

§ II. Analyse des produits de la saponification de la cétine, et préparation de l'éthal.

696. On opère très-bien la saponification de la cétine en mettant dans un ballon 100 parties de cétine avec 100 parties de potasse dissoutes dans 200 parties d'eau, et en faisant digérer ces matières pendant plusieurs jours à une température de 50 à 90°; il faut les agiter de temps en temps. J'avais cru d'abord que la saponification de la cétine exigeait une température plus élevée que 100°, aussi l'avais-je faite dans mon digesteur distillatoire; mais depuis je me suis assuré qu'on pouvait l'opérer au-dessous de cette température.

697. On ajoute de l'eau à la masse savonneuse, on y verse de l'acide tartarique ou phosphorique en excès, on fait chauffer suffisamment pour fondre la matière

LIV. III, CHAP. II.

grasse, et assez long-temps pour que celle-ci se rassemble à la surface du liquide. En laissant refroidir, on obtient, 1° un liquide aqueux, 2° une matière grasse.

Liquide aqueux. 240

698. En faisant évaporer le liquide aqueux auquel on a réuni les lavages de la matière grasse, on obtient un résidu auquel on applique l'alcool à o,800. Celui-ci, évaporé doucement, ne laisse que o,90 de partie d'un liquide syrupeux qui n'est nullement sucré et qui est formé d'eau et d'une très petite quantité de matière organique colorée.

Matière grasse. 699. Elle pèse 101,6 parties ; elle est d'un jaune serin extrêmement léger : elle commence à se figer à 45°, mais elle paraît ne l'être complétement qu'entre 44 et 43°; elle reste molle jusqu'à 39°. En prenant son terme de congélation, quand elle est fondue sur l'eau, on trouve 44°,5 à 43°,5. Si elle s'est refroidie lentement, elle présente un tissu lamelleux et brillant. 100 parties d'alcool à 0,817 dissolvent sans bouillir 115 parties de matière grasse, la solution reste plusieurs heures sans se troubler; après 24 heures, elle a déposé de très petites aiguilles brillantes. Elle rougit fortement le tournesol, et la liqueur rouge devient bleue quand on y ajoute de l'eau.

700. Cette matière grasse est formée d'éthal et d'acides margarique et oléique. Le moyen de faire l'analyse de cette matière est très simple. On la met dans une capsule avec de l'eau de baryte; on fait chauffer en ayant soin de remuer continuellement,

SAPONIFICATION DE LA CÉTINE. 241

afin que les acides soient complètement neutralisés. On enlève ensuite l'excès de baryte par l'eau distillée bouillante, on applique de l'alcool déphlegmé et froid à la matière bien desséchée. L'éthal est dissous avec un peu de margarate et d'oléate de baryte. En faisant évaporer l'alcool et reprenant le résidu par une petite quantité d'alcool très concentré ou d'éther, on dissout l'éthal, et on le sépare par ce moyen des savons de baryte qui s'étaient dissous avec lui; on réunit ceux-ci aux savons indissous dans l'alcool, et on les décompose par l'acide hydrochlorique pour avoir des acides margarique et oléique hydratés. On obtient ensuite l'éthal en faisant évaporer l'alcool ou l'éther : si l'éthal contenait encore des savons de baryte, il faudrait le traiter par l'alcool froid ou par l'éther.

701. 101,6 parties de matière grasse provenant de 100 parties de cétine saponifiées sont formées de

Acides margarique et oléique hydratés fusi-

bles	à	45	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		60,96
Ethal	•	•	•	•	•	•	•								40,64

101,60

702. Ils sont formés

Examen des acides.

d'acides	see	cs					96,35
d'eau							3,65

ainsi qu'on le reconnaît en les traitant par le massicot.

LIV. III, CHAP. II.

703. Ils sont dissous en totalité par l'eau de potasse bouillante. Le savon abandonné au froid dépose du bimargarate de potasse nacré; le liquide séparé du dépôt dépose de nouveau bimargarate de potasse quand il est abandonné au froid, après toutefois qu'il a été concentré, et que son excès d'alcali a été neutralisé par l'acide tartarique; enfin en filtrant de nouveau le liquide et en le soumettant au même traitement que le précédent jusqu'à ce qu'il ne dépose plus ou presque plus de bimargarate, on obtient une solution d'oléate de potasse. 704. Le bimargarate de potasse du savon de cétine est formé de

Acide margarique.

> Acide margarique. . . 100 Potasse. 8,9

705. L'acide margarique de la cétine est fusible de 55° à 56°; il cristallise en petites aiguilles radiées; il est insipide et inodore : à 60° il est dissous en toutes proportions par l'alcool d'une densité de 0,820; la solution rougit fortement le tournesol, et la liqueur rougie redevient bleue lorsqu'on y ajoute de l'eau.

706. L'acide margarique de la cétine uni à la baryte, à la strontiane, au massicot, donne des savons formés

SAPONIFICATION DE LA CÉTINE.

Acide margarique.				100
Strontiane	•			20,26
Acide margarique.				100
Massicot	•			85

707. J'ai traité le margarate de potasse par l'alcool pour savoir si je le réduirais en acide margarique fusible à 60°; j'ai soumis une même portion de sel à cinq traitements successifs, et j'ai obtenu, 1° une portion de sel dont l'acide était fusible à 45°,5; 2° une portion de sel dont l'acide était fusible à 56°,75. Cette portion soumise à six nouveaux traitements a fini par donner, 1° un acide fusible à 55°, 2° un acide fusible à 50°. D'après cela je conclus que c'est l'acide margarique et non l'acide stéarique qui se manifeste dans la saponification de la cétine.

708. La quantité de cet acide que j'ai eue ne m'a pas permis de l'obtenir absolument privé d'acide margarique. Il était coloré en jaune léger, liquide à 18°, soluble en toutes proportions à la température de 25° dans l'alcool d'une densité de 0,821.

709. Les oléates de baryte et de strontiane avaient la composition suivante :

Acide.										100
Baryte.	•	•	•	•	•	•	•	•		31,01
Acide.										100
Strontia	n	e.	•	•		•			,	22,44

Acide oléique.

243

16.

CHAPITRE III.

ANALYSE IMMÉDIATE DES GRAISSES QUI SONT PRINCI-PALEMENT FORMÉES DE STÉARINE ET D'OLÉINE, ET PRÉPARATION DE CES DEUX SUBSTANCES.

710. Les graisses dont je vais parler dans ce chapitre sont celles d'homme, de porc, de jaguar, d'oie, de bœuf, et de mouton.

711. Pour analyser les cinq dernières, on les traite dans un matras à long col par l'alcool bouillant. En supposant que celui-ci ne soit pas en quantité suffisante pour dissoudre la totalité de la graisse, voici ce qu'on observe : il se dissout une combinaison d'oléine et de stéarine, dans laquelle la première est à la seconde dans un rapport plus grand que dans la graisse que l'on traite par l'alcool, et il reste conséquemment une combinaison indissoute de stéarine et d'oléine, dans laquelle la première est à la seconde dans une proportion plus grande que dans la graisse. Si on laisse refroidir, la matière indissoute se fige, et se moule bientôt sur le fond du matras; et au bout de quelques heures la combinaison dissoute se réduit en deux autres combinaisons, l'une avec excès d'oléine qui reste

ANALYSE DES GRAISSES.

dans l'alcool, l'autre avec excès de stéarine qui s'en précipite : au bout de vingt-quatre heures, on agite la liqueur afin que la combinaison qui s'était déposée de l'alcool soit suspendue dans le liquide ; on jette ensuite promptement ce dernier sur un filtre. La graisse indissoute moulée sur le matras reste dans ce vaisseau ; on la traite de nouveau par l'alcool, et cela jusqu'à ce que tout ait été dissous, et on jette sur le filtre, après chaque traitement, l'alcool refroidi et agité. On obtient par ce moyen, 1° des liquides alcooliques refroidis ; 2° de la stéarine retenant de l'oléine, qui s'est déposée de l'alcool bouillant par le refroidissement.

712. On les fait évaporer doucement, et on ajoute de l'eau quand on a chassé les $\frac{7}{8}$ de l'alcool environ : on a par ce moyen un liquide aqueux, et de l'oléine retenant de la stéarine.

713. Après avoir séparé l'oléine du liquide aqueux, on l'agite avec beaucoup d'eau afin de la laver, puis on la recueille dans un petit vase que l'on expose à une température suffisamment basse pour déterminer la congélation d'une portion de matière qui est principalement formée de stéarine. On sépare ensuite celle-ci de la partie fluide en filtrant dans du papier joseph; on expose successivement la partie fluide à des températures de plus en plus basses, et on filtre après chaque exposition au froid. On finit par obtenir une oléine fluide à 4° — o, et même au-dessous,

Lavages alcooliques refroidis et filtrés.

LIV. III, CHAP. III.

Stéarine retenant de l'oléine qui s'est déposée de l'alcool par le refroidissement. 714. Pour l'obtenir à l'état de pureté, ou approchant de cet état, il faut la redissoudre dans l'alcool chaud, faire refroidir la liqueur, la filtrer, recueillir le précipité et le soumettre à de nouveaux traitements jusqu'à ce qu'on ait une stéarine dont la fusibilité reste constante.

715. L'analyse de la graisse d'homme et des graisses qui ont à peu près le même degré de fusibilité se fait de la manière suivante : on les expose d'abord au froid ; il se concrète de la stéarine retenant de l'oléine ; on jette cette matière sur un filtre ; on expose la liqueur filtrée au froid pour en séparer encore de la stéarine : par ce moyen, on obtient de l'oléine sans l'intermède de l'alcool. Quant à la stéarine, on l'extrait, au moyen de l'alcool, de la matière concrète restée sur les filtres.

716. J'examinerai dans le livre suivant les propriétés des oléines et des stéarines extraites de diverses graisses. Je rapporterai seulement ici les observations que j'ai faites sur les *liquides aqueux* (712) provenant des analyses de ces graisses.

Liquide aqueux obtenu de la graisse de porc. 717. Quoiqu'il eût été filtré plusieurs fois, il était légèrement trouble ; concentré, il avait une odeur et une saveur nauséabondes que je ne puis comparer qu'à celles de la bile. Après l'avoir fait concentrer davantage, on l'a filtré et on a séparé la petite quantité de graisse qui en altérait la transparence. On a fait évaporer doucement la liqueur filtrée en consistance sirupeuse, et on l'a privée ainsi de son

ANALYSE DES GRAISSES.

odeur et de sa saveur nauséabondes; d'où il suit qu'un principe volatil était la cause de ces propriétés. Ce principe existerait-il dans la bile? Le résidu de l'évaporation pesait os, 05, la quantité de graisse analysée était de 86s; ce résidu était jaune, il n'était ni acide ni alcalin ; sa saveur était piquante et salée. Il était soluble dans l'eau et dans l'alcool; il ne contenait pas de glycérine; il a laissé un résidu formé de chlorure de sodium, de sous-carbonate de soude, et d'atomes de sous-carbonate de chaux et d'oxyde de fer.

718. Il exhalait l'odeur de la bile comme le précédent; il a donné un extrait jaune et amer. Celui qu'on a obtenu du premier lavage alcoolique de la graisse était alcalin; celui qu'on a obtenu du dernier était acide : il contenait de plus une trace d'huile empyreumatique.

719. Il avait une odeur désagréable ; il contenait de la matière jaune, amère, huileuse, et à ce la graisse de qu'il m'a paru un peu d'acide acétique.

720. Il était absolument inodore, et ne contenait qu'un atome de matière soluble dans l'eau.

721. Il n'exhalait pas l'odeur de la bile, mais il donnait un extrait acide semblable à celui obtenu du dernier lavage alcoolique de graisse d'homme (718).

722. Il était roux, alcalin; il contenait un peu de chlorures de potassium et de sodium.

723. J'ai distillé de l'alcool qui avait servi aux

Liquide aqueux de la graisse, humaine.

Liquide jaguar.

Liquide aqueux de la graisse d'oie.

Liquide aqueux de la graisse de mouton.

Liquide aqueux de la graisse de bœuf.

LIV. III, CHAP. III.

analyses des graisses dont j'ai parlé, dans l'intention de savoir si le produit contiendrait quelque substance odorante particulière; mais je n'ai rien obtenu de notable, si ce n'est de l'alcool qui avait servi à l'analyse de la graisse de mouton; ce liquide a donné un produit qui avait une légère odeur de chandelle, parce que l'air avait agi sur la stéarine.

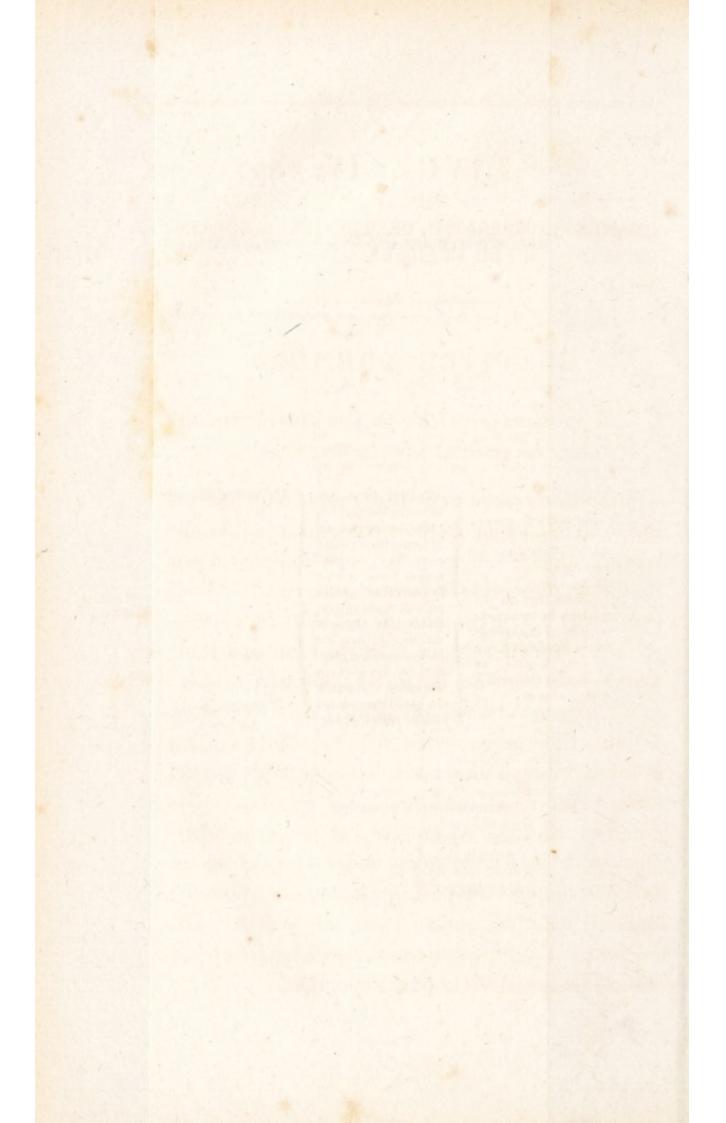
724. J'ai eu l'occasion de traiter des graisses de mouton et de bœuf qui coloraient l'alcool en bleu. Elles devaient cette propriété à une substance étrangère à la stéarine et à l'oléine qui les constituent.

Page 248.

FORMULE

Pour séparer les différents produits qui se manifestent dans le traitement des corps gras saponifiables par la potasse.

100 matière gras.	(Traiter la masse savonneuse par l'a-	• 1° Liquide aqueux.	Le distiller.	1º S'il y a un produit volatilacide.	Le neutraliser par l'ea u de baryte. Faire évaporer à siccité ; peser le résidu sec ; le soumettre aux dissol- vants d'après la méthode qui est resumée livre VI, section 11, pour voir si le résidu est formé d'une seule espèce de sel ou de plusieurs. Décomposér par l'acide phosphorique l'espèce pure, ou chaque espèce pure s'il ye na plusieurs; s'il ne se sépare pas d'acide oléagi- neux, distiller les matières à une douce chaleur : on obtient une so- lution aqueuse de l'acide volatil.
60 potasse à l'al- cool préalablement calcinée. 400 eau. Ebullition ou di- gestion de 12 heures au plus si la saponi-	cide tartarique ou phosporique; faire chauffer , seule- ment pour réunir la matière grasse en une seule masse fluide. On obtient un <i>liquide aqueux</i>		Y	2º Résidu.	Évaporer à siccité dans une capsule au bain-marie; traiter le résidu par l'alcool à 0,800; filtrer; faire évaporer en sirop au bain-marie; le reprendre par l'alcool très déflegmé; faire évaporer de nouveau; le sècher dans le vide sec; le peser : glycérine ou matière insipide. Évaporer.
fication se fait bien, de 60 heures au moins, si elle se fait difficilement.	et une malière gras- se; on lave cette dernière jusqu'à ce que l'eau ne lui enlève plus d'acide,	2º Matiére grasse. La peser.	La traiter par l'eau de baryte. Sécher l'espèce de savon qu'on a obtenu. Traiter le savon de baryte par l'al- cool 0,791, ou par l'éther. Filtrer.	alcoolique ou éthérée.	Le résidu est une matière non acide, si le corps gras est du genre de la cétine : la peser. Le décomposer par l'acide hydrochlorique. Peser la matière grasse acide, la neutraliser par l'eau de potasse, après s'être assuré gu'élle est
			(2° Résidu savonneux.) s'être assuré qu'élle est entièrement ioluble dans l'eau de potasse faible. Sécher le savon de potasse qui peut être formé de stéarate, de margarate et d'oléate.



LIVRE IV.

EXAMEN COMPARATIF DE PLUSIEURS SORTES DE GRAISSES.

0000

CHAPITRE PREMIER.

§ I. De plusieurs propriétés que l'on peut reconnaître dans les graisses sans les décomposer.

725. Une graisse extraite des reins d'un homme qui avait été supplicié était colorée en jaune, elle n'avait aucune odeur. A 40°, elle jouissait d'une fluidité parfaite et la conservait jusqu'à 25°, où elle commençait à se troubler; à 23°, elle était demiopaque; enfin à 17°, elle était prise en une seule masse dans laquelle on distinguait une matière solide blanche et une huile jaune.

726. Une graisse extraite des cuisses d'un homme mort d'une maladie aiguë était pareillement colorée et inodore; à 15° elle était parfaitement fluide. Ayant été conservée pendant plusieurs jours à cette même température, dans un flacon fermé, elle a déposé une substance concrète; mais au bout de quinze jours elle n'était point encore prise en une seule masse solide, une huile jaune surnageait sur la partie concrète. Graisse humaine. 727. Il est évident, d'après l'examen de ces graisses, que la fluidité de la graisse humaine peut varier. Ces variations tiennent à des proportions diverses de stéarine et d'oléine; car la partie concrète de la graisse est une combinaison d'oléine avec excès de stéarine, et la partie fluide est une combinaison de stéarine avec excès d'oléine.

728. Elle est blanche; son odeur est très faible ' lorsqu'elle est solide; mais si elle est en contact avec de l'eau bouillante, elle répand une odeur fade et très désagréable.

729. Lorsqu'on l'a fondue à 50° et qu'on y a plongé un thermomètre, on observe que le mercure descend à 25°,93, où il reste stationnaire quelques instants pendant la congélation de la graisse : si avant que la congélation soit complète on agite le thermomètre, le mercure remonte à 27°.

730. Il y a des échantillons dans lesquels le thermomètre descend à 29° et remonte à 31°.

731. Celle que j'ai examinée provenait d'un animal qui était mort après une longue maladie; elle avait une couleur jaune orangée, une odeur particulière très désagréable.

732. Le thermomètre que j'y plongeai après l'avoir fondue à 40° est descendu à 29°, et est remonté

' Quand on a distillé une solution de graisse de porc dans l'éther, le principe odorant distille avec l'éther.

Graisse de porc.

Graisse de jaguar.

à 29°,5 lorsque la congélation a eu lieu; mais je ferai observer qu'il restait encore une certaine quantité de graisse qui n'était pas figée.

733. Elle était très légèrement colorée en jaune, elle avait une odeur agréable, elle m'a paru se figer à 27°.

734. Elle est blanche, quelquefois elle a une Graisse de légère teinte bleuâtre ou verdâtre; à l'état de fraîcheur, elle est presque inodore, ce n'est que quand elle a le contact de l'air qu'elle acquiert une très légère odeur de chandelle.

735. Quand on fond séparément des graisses de mouton qui ont été prises sur plusieurs individus, on en trouve dans lesquelles le thermomètre descend à 37° et remonte à 39°, et d'autres dans lesquelles il descend à 40° et remonte à 41°.

736. Celle que j'ai examinée était d'un jaune pâle, son odeur très légère; un thermomètre qu'on y a plongé est descendu à 37° et est remonté à 39°.

737. 100 parties d'alcool bouillant d'une densité de 0,821, ont dissous

Solubilité de ces graisses dans l'alcool.

2,48 de graisse humaine. 2,18 de graisse de jaguar. 2,26 de graisse de mouton. 2,52 de graisse de bœuf.

738. 100 parties d'alcool bouillant d'une densité de 0,816, ont dissous

2,80 de graisse de porc.

mouton.

Graisse d'oie.

Graisse de bœuf.

759. Aucune des graisses dont nous parlons n'était acide, soit qu'on les étendît sur un papier de tournesol, soit qu'on en mêlât la solution alcoolique avec l'extrait aqueux de ce principe colorant.

§ II. Des changements de nature que les graisses éprouvent par l'action de la potasse.

740. 100 parties de chaque sorte de graisse ont été saponifiées par la potasse caustique à la chaux; le savon a été décomposé par l'acide tartarique : on a obtenu une graisse acidifiée et un liquide aqueux tenant en dissolution du bitartrate de potasse, de la glycérine, et dans quelques cas un principe odorant. On a distillé le liquide aqueux, auquel on avait ajouté les lavages de la graisse acidifiée; on a neutralisé le produit par l'hydrate de baryte quand on lui a trouvé la propriété acide, et on a pesé le sel à l'état sec. Quant au résidu de la distillation, on en a séparé la glycérine au moyen de l'alcool : concentré son a fait évaporer ce dernier, et on a pesé la glycérine à l'état sirupeux; on a tenu compte du tartrate de potasse que l'alcool avait dissous '.

¹ Plus loin (livre V, chapitre 11, section 1^{re}, § 2) on verra un moyen plus exact d'estimer le poids de la glycérine.

Poids comparés des produits de la saponification avec ceux des graisses naturelles.

741. On a obtenu par la saponification de 100 parties de graisse

d'homme. de porc. de mouton. de bœuf. Graisse acid. hydrat. 95,24 . . . 95,00 . . . 96,54 . . . 96,00 Glycérine.. 10,00 . . . 8,40 . . . 8,00 . . . 8,60 Sel de baryte. . . (inappréc.). . (idem.) . . 0,30 . . (inappr.)

742. Les graisses saponifiées étaient entièrement acides; car en les unissant à la baryte, puis en traitant leur combinaison par l'alcool, on n'en séparait pas de substance grasse non acide. Il est superflu de dire qu'elles rougissaient fortement le tournesol.

743. Elles étaient moins fusibles que les graisses d'où elles provenaient ; car la graisse acidifiée d'homme se congelait en grande partie à 35° : le thermomètre, plongé dans la graisse acidifiée de porc, descendait à 39° et montait à 40°,5 ; dans celle de mouton, il descendait à 48° et remontait à 50°; dans celle de bœuf, il s'arrêtait à 48°, et dans celle de jaguar à 36°.

744. Les graisses acidifiées avaient une tendance plus grande à cristalliser en aiguilles que les graisses naturelles.

745. Elles étaient solubles en toutes proportions dans l'alcool d'une densité de 0,821 bouillant. On pouvait, jusqu'à certain point, se servir de ce liquide

LIV. IV, CHAP. I.

pour les réduire d'une part en acides stéarique et margarique, et d'une autre part en acide oléique. Voici l'expérience que j'ai faite sur la graisse acidifiée de porc : 1 partie de cette graisse a été dissoute dans son poids d'alcool bouillant; par le refroidissement, la solution s'est prise en masse : on a fait macérer cette masse dans l'alcool froid à plusieurs reprises ; on a obtenu une première liqueur alcoolique qui tenait en solution une combinaison des acides gras, fusible à 25°; une seconde liqueur alcoolique, qui en tenait une fusible à 27°; enfin une troisième liqueur alcoolique, qui en tenait une fusible à 32°. Le résidu indissous par l'alcool était blanc, brillant, nacré : il était fusible à 51,5°. Les essais pour savoir s'il serait possible d'isoler les acides stéarique et margarique de l'acide oléique n'ont pas été poussés plus loin.

746. Les graisses acidifiées de porc, de mouton, et de bœuf, avaient sensiblement la même solubilité dans les eaux de potasse et de soude.

100 parties de graisse acidifiée ont été dissoutes par

				porc.		mouton.		bœuf.
Potasse.	•		•	15,40.		15,41.		15,42
Soude.		•		10,29 .		10,27.		10,24

747. Les glycérines étaient peu colorées; elles avaient une saveur agréable, à l'exception cependant de celle de la graisse de jaguar.

EXAMEN DES GRAISSES.

748. Le liquide aqueux qui provenait de la décomposition d'un savon préparé avec la graisse des reins d'un homme (725), et celui qui provenait d'un savon préparé avec la graisse du sein d'une femme, exhalaient une odeur de beurre très prononcée : mais j'ai tout lieu de penser que cette odeur était due à l'acide qui se produit dans la putréfaction des tissus azotés, et non à de l'acide butirique. Au reste, toutes les graisses humaines ne contiennent pas ce principe; car celle dont j'ai parlé (726) en était absolument dépourvue, ainsi que celle du sein d'une femme, dont j'ai fait l'analyse élémentaire, livre VI, chapitre II.

749. Le liquide aqueux du savon de graisse de mouton contient de l'acide hircique.

750. Quoiqu'on ne recueille pas une quantité sensible d'acide en distillant le liquide aqueux du savon de bœuf, cependant le produit de ce liquide est légèrement acide, et il a la même odeur que celle que les bœufs exhalent quand ils ont été échauffés par une longue course.

751. Le principe odorant est bien plus développé dans la graisse de jaguar saponifiée que dans celle qui ne l'a point été. Cette odeur, que je ne puis définir, m'a rappelé celle qui se répand quelquefois dans les ménageries d'animaux féroces.

752. J'aurais bien désiré pouvoir examiner les principes odorants du savon de graisse de bœuf et de jaguar, comparativement avec les acides odo-

LIV. IV, CHAP. I.

rants qui sont décrits dans le second livre; malheureusement on n'en obtient que de si petites quantités, qu'il m'a été impossible de les étudier.

§ III. Examen comparatif des acides gras fixes de plusieurs sortes de graisses.

753. Les graisses acidifiées d'homme, de porc, de jaguar, d'oie, de mouton, et de bœuf, ont été combinées avec la potasse, et les savons qui en sont résultés ont été réduits en matières nacrées et en oléates '.

ARTICLE Ier.

Des matières nacrées et de leurs acides.

754. Les matières nacrées ont été purifiées par le procédé suivant : on a passé trois fois de l'eau sur

¹ Le savon de graisse de jaguar délayé dans l'éau a déposé une matière nacrée très brillante, qui était formée d'une combinaison d'acides margarique et oléique, fusible à 42°,5, et d'une petite quantité de chaux unie à ces acides; l'alcool appliqué à la matière nacrée a dissous la combinaison des acides à l'exclusion du savon calcaire. La combinaison des acides neutralisée par la potasse a donné un savon qui a été réduit par l'eau en potasse et en bimargarate de potasse nacré. J'ai eu trop peu de graisse de jaguar pour rechercher la cause en vertu de laquelle le savon de cette graisse délayé dans l'eau a donné un dépôt d'acides libres et non un dépôt de bimargarate de potasse.

EXAMEN DES GRAISSES.

les filtres qui les contenaient; on les a fait égoutter; on les a mises dans plus de quinze fois leur poids d'eau bouillante; on a filtré les liqueurs refroidies, et on a passé à trois reprises de l'eau sur les filtres : enfin les matières nacrées ont été séchées à l'air, et traitées par l'alcool bouillant. Les dissolutions ont été filtrées ; après le refroidissement on a passé de l'alcool sur les filtres; on a pressé les matières nacrées qui y étaient restées, on les a fait sécher au soleil; ensuite elles ont été analysées par l'acide hydrochlorique.

755. J'ai fait bouillir des proportions égales d'eau et de ces matières nacrées pour savoir si elles se comporteraient de la même manière : aucune d'elle n'a été dissoute. Les seules différences que j'aie remarquées étaient dans la demi-transparence plus ou moins grande des liquides, et ensuite dans quelques globules d'apparence huileux qui se sont manifestés à la surface de l'eau qui avait bouilli avec la matière nacrée de mouton ; la matière nacrée de bœuf était moins opaque que celle de mouton, et celle-ci moins que la matière nacrée de porc.

756. L'alcool bouillant d'une densité de 0,832 a dissous les matières nacrées en toutes propor-

LIV. IV, CHAP. I.

tions, car 20⁶ d'alcool ont dissous 50⁶ de matière nacrée à 60°; on a fait concentrer l'alcool au point que celui-ci était à la matière nacrée :: 1 : 6 sans qu'il y ait eu de précipité,

757. Comparons maintenant les acides des diverses matières nacrées : tous étaient d'un blanc brillant, insipides, presque inodores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant en toutes proportions ; leurs combinaisons saturées de potasse étaient solubles dans l'eau bouillante, et par le refroidissement elles se réduisaient en potasse et en matière nacrée. Les différences qu'ils m'ont présentées sont dans la fusibilité, dans la disposition et la grandeur des aiguilles qui sont produites lorsqu'on laisse refroidir l'acide à la surface de l'eau. On jugera de ces différences par les descriptions suivantes. Den astonara as ob is uno b - 758. J'en ai obtenu : h insistatioquios se solla

Acide de la matière nacrée d'homme.

1° En aiguilles très fines et alongées, disposées en étoiles planes, fusibles de 55° à 56°.

2° En aiguilles très fines et très courtes, qui formaient des dessins ondés semblables à ceux de l'acide margarique de l'adipoçire humaine.

3º En cristaux plats, brillants, entrelacés ou en étoiles comme ceux de l'acide de la matière nacrée de porc; ils étaient fusibles de 56°,5 à 56°,8.

Acide de la matière nacrée de porc.

759. On l'obtient presque toujours en cristaux plats, brillants, entrelacés ou en étoiles, fusibles à 56°,5, actuel un accrees uncrees en loutes .5.°56°,5

EXAMEN DES GRAISSES.

760. Semblable au précédent par sa forme; fusible à 55°.

761. En petites aiguilles radiées fusibles à 55°,5.

762. En aiguilles fines, radiées, fusibles à 63°.

765. En petites aiguilles radiées, assez semblables aux précédentes, cependant les groupes d'aiguilles sont un peu plus saillants; elles se fondent à 60°.

764. En soumettant la partie acide des matières nacrées d'homme, de porc, de bœuf et de mouton à de nouveaux traitements, tels qu'ils ont été décrits livre III, chapitre 1^{er}, section 3, § 1 :

1° Que celle de la matière nacrée d'homme était formée d'acide margarique fusible à 60°, d'acide margarique fusible à 56°, et d'acide oléique : ce dernier était en très petite quantité.

2° Que celle de la matière nacrée du porc était formée d'acide stéarique fusible à 70°, d'acide margarique et d'une petite quantité d'acide oléique.

5° Que celle de la matière nacrée du bœuf avait la même composition, si ce n'est qu'elle contenait plus d'acide stéarique fusible à 70°, par rapport à l'acide margarique, et moins d'acide oléique.

4° Que celle de la matière nacrée du mouton différait de la précédente par une proportion plus forte d'acide stéarique fusible à 70°; et relativement à l'acide margarique, par une proportion moindre d'acide oléique. Acide de la matière nacrée d'oie.

Acide de la matière nacrée de jaguar. Acide de la matière nacrée de mouton. Acide de la matière na-

crée de bœuf.

ARTICLE II.

De l'acide oléique.

765. Tous les acides oléiques que j'ai examinés avaient les mêmes propriétés, abstraction faite de l'odeur; car, lorsqu'il s'est développé un principe odorant dans la saponification d'une graisse, il en reste presque toujours quelques traces dans l'acide oléique qui provient de cette graisse.

766. J'ai examiné les oléates de baryte, de strontiane, et les sous-oléates de plomb, préparés avec l'acide oléique d'homme, l'acide oléique de porc, l'acide oléique d'oie, l'acide oléique de mouton, et l'acide oléique de bœuf; et j'ai trouvé sensiblement les mêmes propriétés et la même proportion de base et d'acide à chaque espèce d'oléate, quelle que fût l'origine de l'acide qui avait été employé à le préparer.

§ IV. Examen comparatif de la stéarine et de l'oléine de diverses graisses.

3° 1)ne celie de la maisere na

ARTICLE Ier.

Des stéarines.

B Inventovila

767. Toutes étaient d'un très beau blanc, ino-

EXAMEN DES GRAISSES.

dores ou presque inodores, insipides, et absolument sans action sur le tournesol.

768. Un thermomètre qu'on y a plongé, après l'avoir fait fondre, est descendu à 41° et est remonté à 49°; par le refroidissement, la stéarine a cristallisé en aiguilles très fines dont la surface était plane. Cette stéarine est décrite liv. II, chap. XIII.

769. Elle exhalait une légère odeur de graisse de porc lorsqu'elle était fondue. Le thermomètre y est descendu à 38° et est remonté à 43°; par le refroidissement elle s'est prise en une masse dont la surface était très inégale, et qui semblait formée de petites aiguilles. Lorsqu'elle se refroidissait promptement, les parties qui touchaient les parois du vase qui la contenait avaient la demi-transparence du blanc d'œuf cuit.

770. Le thermomètre y est descendu à 40° et est remonté à 43°; elle se figeait en une masse plane.

771. Le thermomètre y est descendu à 40° et est remonté à 44°; elle s'est figée en une masse plane dont le centre, qui s'était refroidi plus lentement que les bords, présentait de petites aiguilles fines radiées. Cette stéarine est décrite liv. II, chap. XII.

772. Le thermomètre y est descendu à 39°,5 et est remonté à 44°; elle s'est figée en une masse dont la surface était plane et parsemée d'étoiles microscopiques: elle avait une légère demi-transparence.

773. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,795 bouillant ont dissous : Stearine d'homme.

Stéarine de porc.

Stéarine d'oie.

Stéarine de mouton.

Stéarine de bœuf.

Solubilité dans l'alcool. 21,50 de stéarine d'homme. 18,25 — de porc ¹. 36,00 — d'oie. 16,07 — de mouton ². 15,48 — de bœuf.

Saponification par la potasse.

774. 100 parties de stéarine d'homme saponifiées ont donné,

Fusible à 51°; elle cristallisait en petites aiguilles réunies en entonnoir.

775. 100 parties de stéarine de porc,

Elle commençait à se figer à 54°, mais le thermomètre s'arrêtait à 52°; elle cristallisait en petites aiguilles réunies en globules aplatis.

776. 100 parties de stéarine d'oie,

Elle se figeait à 48°5 ; elle cristallisait en aiguilles réunies en entonnoir.

Dans une autre expérience on a eu 17,65.

² Dans une autre expérience on a eu 15,04.

EXAMEN DES GRAISSES.

777. 100 parties de stéarine de mouton ont donné,

Elle commençait à se troubler à 54°, et le thermomètre se fixait à 53°; elle cristallisait en petites aiguilles fines radiées.

Le liquide aqueux a donné un peu d'acide hircique, mais l'hirciate de baryte ne s'élevait pas à 0,3.

778. 100 parties de stéarine de bæuf ont donné,

Elle commençait à se figer à 54°, mais elle ne l'était complètement qu'à 52°; elle cristallisait en petites aiguilles réunies en globules aplatis.

779. Tous les savons de stéarine ont été analysés par les mêmes procédés que le savon des graisses d'où elles avaient été extraites; on a retiré de chacune d'elles de la matière nacrée et de l'oléate : la première substance était beaucoup plus abondante que la seconde.

780. La partie acide des matières nacrées de stéarine de porc et d'oie avaient presque la même fusibilité que la partie acide des matières nacrées des savons des graisses de porc et d'oie.

781. La partie acide d'une matière nacrée de stéarine de mouton était fusible à 62°,5, tandis que celle d'une autre stéarine ne l'était qu'à 64°,8.

11:1009

LIV. IV, CHAP. I.

782. Quant à la partie acide d'une matière nacrée obtenue de la stéarine de bœuf, elle se fondait à 62°.

ARTICLE 11.

Des oléines.

783. Toutes étaient fluides à 15°; conservées pendant un mois dans des flacons fermés, elles ne déposaient rien; aucune n'était acide.

Odeur, couleur et densité des oléines.

Oléine humaine. Oléine de pore. Oléine de jaguar. Oléine d'oie.

785. Incolore, presque inodore; densité, 0,915.

784. Incolore, inodore; densité, 0,913.

786. Citrine, odorante; densité, 0,914.
787. Légèrement citrine, presque inodore; den-

Oléine de mouton. sité, 0,929.

Oléine de bœuf. 0,916. 789. Incolore, presque inodore; densité, 0,913.

788. Incolore, légère odeur de mouton ; densité

Solubilité dans l'alcool d'une densité de 0,795.

Oléine d'homme.

Oléine de porc.

Oléine de jaguar. 790. 11⁸,1 ont été dissous par 9^s d'alcool bouillant ; la solution a commencé à se troubler à 77°.

791. 11⁸,1 ont été dissous à 75° par 9⁸ d'alcool; la liqueur s'est troublée à 62°.

792. 3⁸,35 ont été dissous à 75° par 2⁸,71 d'alcool; la liqueur s'est troublée à 60°.

EXAMEN DES GRAISSES.

793. 118,1 ont été dissous à 75° par 98 d'alcool; Oléine d'oie. la solution ne s'est troublée qu'à 51°.

794. 38,76 ont été dissous à 75° par 36,05 d'alcool; la liqueur s'est troublée à 63°. de mouton.

795. 58,8 ont été dissous à 75° par 48,7 d'alcool ; la liqueur s'est troublée à 63°.

796. Les oléines de porc, de jaguar, d'oie, de mouton, extraites par l'alcool, ont été saponifiées par la potasse; 100 parties de ces oléines ont donné 89 parties de graisse acidifiée.

797. 100 parties d'oléine de bœuf, extraite par l'alcool, ont donné 92,6 parties de graisse acidifiée.

798. Les quantités de glycérine n'ent point été assez exactement déterminées pour que j'en donne les poids, mais ces quantités étaient dans une proportion plus forte que celles obtenues des stéarines extraites des graisses par l'alcool.

799. Ces mêmes stéarines ayant produit moins de graisse acidifiée que leurs graisses respectives, et en outre les oléines en ayant produit moins encore, j'en ai conclu que les stéarines et les oléines avaient pu éprouver une légère altération pendant leur préparation, par l'action de la chaleur et de l'air; en conséquence, j'ai préparé des oléines de graisse humaine et de graisse de porc sans l'intermède de l'alcool, par la seule filtration de ces graisses dont une partie seulement était fluide.

800. 100 parties d'oléine humaine qui était

Saponification par la potasse.

Oléine

Oléine de bœuf.

LIV. IV, CHAP. I.

parfaitement fluide à o, et qui n'était qu'en partie figée à 4° au-dessous, ont donné ,

801. 100 parties d'oléine de porc parfaitement fluide à 20° ont donné ,

§ V. Conséquences des faits compris dans les quatre paragraphes précédents.

802. Les graisses, considérées dans leur état naturel, se distinguent les unes des autres par la couleur, l'odeur et le degré où elles se fondent.

803. La cause de leur couleur est évidemment un principe étranger à leur propre nature, puisqu'on peut les obtenir parfaitement incolores.

804. Quant à leur odeur, elle paraît résider dans des substances analogues à celles appelées butirine, phocénine, hircine; mais ces substances ne sont contenues dans les graisses qui font l'objet de ce chapitre que dans une proportion excessivement petite.

805. La réduction des graisses en stéarine et en oléine rend compte des divers degrés de fluidité que l'on observe entre elles. Mais doit-on re-

EXAMEN DES GRAISSES.

garder les stéarines et les oléines provenant de différentes graisses comme deux genres, lesquels comprennent plusieurs espèces, ou bien comme deux espèces dont chacune peut être absolument représentée par une stéarine ou une oléine extraite d'une des graisses quelconque que j'ai examinées.

806. Si les stéarines ou les oléines sont identiques, elles doivent se comporter de la même manière lorsqu'on les étudiera dans les mêmes circonstances sous tous les rapports possibles; conséquemment elles présenteront même forme, même solubilité dans l'alcool, même décomposition par la potasse; conséquemment les acides gras et la glycérine qu'elles donneront seront identiques et en même proportion.

807. Les choses amenées à ce point, la question paraît facile à résoudre; car il semble qu'il n'y ait plus qu'à voir si les stéarines et les oléines présentent cette identité de rapports. Or, les stéarines, amenées à peu près au même degré de fusibilité, présentent des différences. Les stéarines d'homme, de mouton, de bœuf et d'oie se coagulent en une masse dont la surface est plane; celle de porc, en une masse dont la surface est inégale. Les stéarines de mouton, de bœuf, de porc, ont la même solubilité dans l'alcool; la stéarine d'homme est un peu plus soluble, et celle d'oie l'est deux fois davantage. Les oléines

LIV. IV, CHAP. I.

d'homme, de mouton, de bœuf, de jaguar, de porc, ont une densité d'environ 0,915, et celle d'oie de 0,929. Les oléines de mouton, de bœuf, de porc, ont la même solubilité dans l'alcool; l'oléine d'oie y est un peu plus soluble. Si les différences dont je viens de parler étaient les seules que l'on eût observées, elles seraient insuffisantes pour faire considérer les stéarines ou les oléines qui les présentent comme autant d'espèces distinctes, par la raison que si une stéarine ou une oléine s'éloigne d'une autre par une propriété qui la rapproche d'une troisième, elle s'éloigne de celle-ci par une propriété qui la rapproche de la seconde. Plusieurs caractères ne se réunissent donc pas sur une même stéarine ou sur une même oléine pour la séparer des autres. Mais s'ensuit-il que les différences qu'elles présentent doivent être négligées de manière que l'on conclue affirmativement l'identité de ces corps? Non; car si on examine les stéarines de mouton et d'homme sous le rapport des produits de leur saponification, on voit, 1° que la stéarine de mouton a donné une matière grasse acide, fusible de 53 à 54°, tandis que la seconde a donné une matière grasse acide, fusible à 51°; et cependant la première stéarine était fusible à 44° et la seconde à 49°. Or, dans l'hypothèse où les stéarines seraient identiques, la stéarine d'homme, fusible à 49°, devrait contenir moins d'oléine que la stéarine de mouton

EXAMEN DES GRAISSES.

fusible à 43°; et dès lors celle-ci, loin de donner une matière grasse acide moins fusible que celle obtenue de la stéarine d'homme, fusible à 49°, aurait dû en donner une plus fusible, puisque, par la saponification, l'oléine fournit plus d'acide oléique que d'acide stéarique ou margarique, et que c'est le contraire pour la stéarine. 2° Que la matière nacrée de stéarine de mouton contient beaucoup d'acide stéarique, tandis que la matière nacrée de stéarine d'homme n'en contient pas : celleci n'est formée que d'acide margarique et d'acide oléique. D'après ces considérations, les deux stéarines ne peuvent être confondues en une seule espèce. Cette conséquence deviendra encore plus sensible lorsque je développerai, dans le VIe livre, section 3, la manière dont on définit les espèces des principes immédiats.

808. Si la stéarine d'homme et de mouton forment réellement deux espèces, il est extrêmement probable que les graisses qui donnent à la fois de l'acide stéarique et de l'acide margarique contiennent les deux espèces de stéarine, et que la stéarine de mouton elle-même est unie avec de la stéarine d'homme, puisqu'elle produit de l'acide margarique en même temps que de l'acide stéarique.

perature del 60° dans 10° 7 asseau alongé; peu a

CHAPITRE II.

EXAMEN DU BEURRE DE VACHE ET PRÉPARATION DE LA BUTIRINE.

la matière merche de sidurine de mégion contient

809. L'importance du beurre, considéré comme un des aliments les plus communs, comme le corps gras dont la nature est la plus compliquée, et celui qui paraît s'éloigner davantage des substances qui sont assujetties à une composition définie, quand on a égard aux différences que présentent les divers beurres relativement à leur couleur, à leur odeur et à leur fusibilité, m'a engagé à exposer avec plus de détail que je ne l'ai fait pour les graisses l'histoire chimique du beurre de vache, qui a été surtout l'objet de mes travaux.

PREMIÈRE SECTION. Ob onicote

l'acide stéarique et de l'acide margarique con-

tiennent les deux requires deuxinine, et que la

SÉPARATION DE LA PARTIE GRASSE DU BEURRE D'AVEC LE LAIT DE BEURRE.

810. On fait fondre le beurre frais à une température de 60° dans un vaisseau alongé; peu à peu le lait de beurre gagne le fond du vaisseau.

SÉPARATION DU BEURRE.

Lorsque la partie grasse est transparente et homogène, on la décante et on la jette sur un filtre qui est placé entre deux fourneaux. La partie grasse filtrée est ensuite agitée avec de l'eau chaude à 40°; quand les deux matières sont suffisamment séparées l'une de l'autre par le repos, on décante la partie grasse et on la filtre de nouveau. Après cette filtration, elle ne contient pas sensiblement d'eau, elle a perdu un peu de l'odeur et de la saveur du beurre frais; c'est dans cet état que la partie grasse va être examinée sous le nom de *beurre*.

811. Le lait de beurre séparé du beurre est laiteux et acide; quand on l'a filtré il ne reste sur le papier qu'une très petite quantité d'une matière solide retenant beaucoup d'eau entre ses particules. Cette substance blanche et azotée paraît être du fromage; mais à ce sujet je remarquerai que l'on aurait tort de croire démontrer la présence du fromage dans le beurre frais en faisant observer le lait de beurre qui s'en sépare lorsqu'on le tient en fusion dans une cloche de verre étroite, car ce liquide est pour la plus grande partie formé d'eau et de corps qui y sont dissous.

812. Le lait de beurre filtré est transparent, jaune; il a l'odeur du beurre et du lait; il rougit le papier de tournesol; il a une saveur acide et douceâtre.

813. Quand on le distille, il se trouble aux premières impressions de la chaleur, ensuite il s'é-

LIV. IV, CHAP. II.

claircit; et par la concentration, des flocons se manifestent.

Produit de la distillation.

814. Il est acide, il a l'odeur du fromage et du lait, ou plutôt celle de la frangipane. Neutralisé par la baryte, et soumis ensuite à la distillation, il donne de l'ammoniaque et un résidu qui, étendu sur la main, exhale une odeur mixte, dans laquelle on distingue certainement celle de l'acide butirique et celle de l'acide acétique. Ce résidu abandonné à l'air libre donne des cristaux qui, décomposés par l'acide phosphorique, exhalent une odeur mixte d'acide butirique et d'acide acétique, et produisent des gouttes d'apparence huileuse qui surnagent sur le liquide aqueux.

Résidu de la distillation.

815. Quand on l'a filtré, il reste sur le papier des flocons de matière azotée mêlés de phosphate de chaux. Le liquide filtré contient beaucoup de sucre de lait, et en un mot toutes les substances fixes qui se trouvent dans le petit lait. Il a une odeur acide.

816. Pour déterminer la proportion du lait de beurre contenu dans le beurre frais, j'ai mis dans un entonnoir de verre, dont le bec était fermé avec un bouchon de cristal, 40^s de beurre de Murs, en Anjou. Je l'ai fait fondre; lorsque la partie grasse a été bien séparée du lait de beurre, j'ai laissé figer le beurre, puis j'ai débouché l'entonnoir : j'ai obtenu 6^s de lait de beurre. J'ai fermé l'entonnoir de nouveau, j'ai fait refondre le beurre, et j'ai obtenu

SÉPARATION DU BEURRE.

273

encore 0^s,5 de lait de beurre ; donc 100 parties de beurre frais de murs contenaient 16,25 parties de lait de beurre.

DEUXIÈME SECTION.

DES PROPRIÉTÉS DU BEURRE ET DE SON ANALYSE.

dissous dans least - out old

see bor lange targanges

§ I. Des propriétés que l'on peut observer dans le beurre, sans que ses principes immédiats soient séparés.

817. Le beurre de murs, en Anjou, obtenu par le procédé précédent (810), avait une couleur jaune très prononcée, et une odeur que je ne puis mieux comparer qu'à celle des pommes de terre cuites avec du beurre. Il était en partie liquide à la température de 26°; lorsqu'après l'avoir fondu à 40° on y plongeait un thermomètre, celui-ci descendait à 26°,5, et remontait à 32° au moment où le beurre se congelait. Abandonné à lui-même à 17°, une partie liquide se séparait d'une graisse cristallisée en gros grains.

818. Il était acide au papier de tournesol sur lequel on l'étendait; en cela il se comportait comme le beurre frais : mais je ferai observer que cette acidité n'est point essentielle au beurre, car on peut en préparer qui n'a aucune action sur le tournesol. 274

LIV. IV, CHAP. II.

819. 100 parties d'alcool bouillant, d'une densité de 0,822, ont dissous 3,46 parties de beurre.

§ II. De la saponification du beurre par la potasse.

820. 20^{\$} de beurre chauffés avec 8^{\$} de potasse à la chaux, dissous dans l'eau, ont été saponifiés avec une grande facilité ; la masse savonneuse ayant été décomposée par l'acide tartarique, on a obtenu un *liquide aqueux* et une graisse saponifiée qui a été lavée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne lui enlevât plus rien. Les lavages ont été réunis au liquide aqueux.

A. Liquide aqueux. 821. Il a été distillé, sum ob ormed e Liere

822. Le produit de la distillation était très acide; il exhalait l'odeur du fromage de Gruyère; on l'a neutralisé par l'eau de baryte, puis on l'a distillé : le produit n'avait qu'une très légère odeur de glycérine ; le résidu desséché pesait 1^s; il était formé d'acides butirique, caproïque et caprique unis à la baryte. 825. Le résidu de la distillation (821), évaporé presque à siccité, a cédé à l'alcool 2^s, 37 de glycérine sirupeuse.

B. Graisse saponifiée. 824. Elle pesait 17⁸,7. Un thermomètre qu'on y plongeait après l'avoir fondue descendait à 39°, et remontait à 40° lors de la congélation; en se solidifiant, elle cristallisait en partie en aiguilles étoilées, en partie en fines aiguilles qui formaient des dessins ondés à sa surface.

DES PROPRIÉTÉS DU BEURRE.

825. Elle était soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant.

826. 100 parties de graisse saponifiée ont été dissoutes par des eaux qui contenaient 15,24 parties de potasse, et 10,35 parties de soude; et je ferai observer que ces alcalis contenaient un peu de chlorure, ce qui tend à augmenter la solubilité de la graisse acidifiée sur le résultat de l'expérience que je donne.

827. Le beurre ne produit pas de matière grasse non acide, quand on l'a laissé pendant un temps suffisant avec la potasse; car 25^s de graisse saponifiée qui provenait du beurre ayant été traités par l'eau de baryte, l'alcool ne leur a enlevé que 0^s, 58 d'une matière grasse, qui, ayant été soumise de nouveau à l'action de la potasse, a produit un savon soluble dans l'eau. J'ai observé que ces 0^s, 38 ont laissé exhaler une odeur ambrée, pendant leur saponification.

828. La graisse acidifiée de beurre a formé avec la potasse un savon qui s'est réduit facilement en un dépôt de matière nacrée et en oléate de potasse.

829. La graisse acide de la matière nacrée était fusible à 56°,3; elle cristallisait en lames brillantes. Ayant soumis à l'action de l'alcool bouillant la combinaison neutre de cette substance avec la potasse, on l'a réduite en stéarate de potasse et en margarate de potasse ; l'acide stéarique était fusible à 67°, mais par une congélation lente, il ne

Dépôt de matière nacrée.

275

18.

LIV. IV, CHAP. II.

cristallisait pas aussi bien que l'acide stéarique des graisses de mouton, de bœuf et de porc, et sa combinaison avec la potasse dissoute dans l'alcool chaud se précipitait en gelée.

Oléate de potasse.

838. L'acide oléique qu'on en a séparé avait toutes les propriétés physiques et chimiques de l'acide oléique des autres graisses.

§ III. Analyse du beurre par l'alcool.

831. Pour examiner les analogies que les principes immédiats du beurre de murs pouvaient avoir avec les espèces des corps gras que j'ai décrites dans le second livre, j'ai traité 1008 de beurre par l'alcool. J'employais environ un litre d'alcool dans chaque traitement ; le premier lavage a été fait par digestion, les autres ont été faits à la température de 80°; les trois premiers étaient acides, les suivants ne l'étaient pas sensiblement. Les cinq premiers lavages ont été réunis et distillés ; l'huile qu'ils ont donnée sera examinée sous le titre d'huile n° 1. Quant à la substance grasse solide qui se dépose par le refroidissement des solutions du beurre dans l'alcool bouillant, ce n'a été qu'à partir du quatrième lavage qu'il s'en est séparé une quantité notable. Jai continué les lavages jusqu'à ce que tout le beurre eût été dissous et que la partie concrète se fût déposée sous la forme de petits cristaux que j'examinerai sous le nom de stéarine (car la substance grasse qui se sépare des derniers lavages à l'état li-

DES PROPRIÉTÉS DU BEURRE.

quide d'abord, et qui se solidifie ensuite, est plus fusible que la substance grasse qui se dépose à l'état de cristaux ; la première se fond à 35° , la seconde de 58° à 39°). L'huile séparée des derniers lavages, à partir du cinquième, sera examinée sous le titre d'huile n° 2. Quant au liquide aqueux des cinq premiers lavages, il le sera sous le titre de *liquide aqueux n*° 1; le liquide aqueux des derniers lavages le sera sous le titre de *liquide aqueux n*° 2.

ARTICLE Ier.

Des liquides aqueux nº 1 et nº 2, et de l'alcool qui avait servi à l'analyse du beurre.

832. Le liquide nº 1 avait une odeur légère, mais cependant très sensible, de beurre frais '. Il était légèrement acide, légèrement coloré par le principe jaune du beurre; la saveur en était amère et douceâtre. Il a été neutralisé par l'eau de baryte; le liquide, quoique très limpide, a déposé par la concentration une huile orangée qui a fini par se redissoudre. Le résidu de l'évaporation, outre cette huile orangée, contenait beaucoup de principe jaune soluble dans l'eau et un peu des acides volatils du beurre unis à la baryte.

833. Le liquide nº 2 n'était presque pas acide;

¹ Cette odeur se retrouve principalement dans le résidu de la distillation du premier lavage du beurre frais, fait par infusion à une douce chaleur.

LIV. IV, CHAP. II.

il ne contenait que des traces de principe jaune, et des acides volatils du beurre.

854. L'alcool qui avait été séparé des liquides aqueux par la distillation était légèrement acide, au moins celui que fournirent les premiers lavages; l'ayant redistillé sur de l'hydrate de baryte, il a cédé de l'acide butirique à cet alcali.

835. Il suit de là que l'alcool avait séparé du beurre un principe colorant jaune, de l'acide butirique, un autre principe aromatique qui se trouve dans le beurre frais (je n'ai pu en avoir assez pour en étudier les propriétés). Je fais abstraction de la partie grasse du beurre, formée principalement d'huile et de stéarine.

ARTICLE II.

De la stéarine du beurre.

836. La stéarine du beurre a été traitée par l'alcool jusqu'à ce qu'elle fût devenue fusible à 44°; dans cet état elle avait les propriétés suivantes :

837. Elle était d'un blanc très éclatant; son aspect nacré annonçait qu'elle était formée de petites aiguilles, car j'ai observé que presque toutes les substances blanches qui cristallisent confusément en aiguilles très fines ont cet aspect. Elle était plus brillante que les stéarines des graisses qui ont été examinées précédemment.

838. Fondue et refroidie lentement, elle pré-

DES PROPRIÉTÉS DU BEURRE.

sentait à sa surface de petites aiguilles brillantes réunies en étoiles.

839. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,822, bouillant, ont dissous 1,45 parties de stéarine.

840. La stéarine exposée à l'air prenait l'odeur de chandelle.

841. 100 parties de stéarine se sont saponifiées plus lentement que la butirine : on a obtenu de la masse savonneuse décomposée par l'acide tartarique, un *liquide aqueux*, et une graisse acidifiée.

842. Le liquide aqueux a été distillé.

843. Le produit était légèrement acide ; neutralisé par la baryte, il a laissé 0,3 de partie de sel sec qui contenait un peu de butirate.

844. L'alcool a séparé du résidu 7,2 de glycérine sirupeuse.

845. La graisse acidifiée pesait 94,5 parties ; elle se fondait à 47°,5 ; elle cristallisait par le refroidissement, comme l'acide margarique du savon de beurre. Elle était formée d'acides stéarique, margarique et oléique.

dans l'alcool qu'aup. III, ARTICLE III.

acquisastatos on De l'huile nº 1, 29 ottos 159 940 940 96

846. Elle était colorée en jaune. Lorsqu'elle était privée d'alcool, elle répandait une légère odeur de beurre frais; elle avait une saveur douce agréable; elle rougissait fortement le papier de tournesol. Exposée quelque temps à 10°, une portion se A. Liquide aqueux. Produit.

Résidu.

B. Graisse acidifiée.

LIV. IV, CHAP. II.

congelait, et une autre restait fluide au-dessous de 6°.

847. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,822, bouillant, ont dissous 283,42 parties d'huile n° 1: la solution n'était pas saturée ; elle se troublait extrêmement par le refroidissement. L'ayant étendue de beaucoup d'eau, celle-ci a séparé de l'huile, un peu de principe colorant jaune et d'acide butirique.

848. 100 parties de cette huile se sont saponifiées avec plus de facilité que le beurre, et ont donné :

A. Une quantité d'acides volatils re	présen-
tée par sels de baryte secs	10,5
B. Glycérine.	12,0
C. Acides gras fixes fusibles à 35°.	84.9

849. L'huile n° 1 devait son acidité à une très petite quantité d'acide butirique libre qu'elle contenait; car l'ayant fait digérer avec un lait de souscarbonate de magnésie, je l'ai obtenue à l'état neutre, et j'ai trouvé du butirate de magnésie dans l'eau. Après ce traitement, elle était aussi soluble dans l'alcool qu'auparavant. Je me suis convaincu encore par cette expérience qu'elle ne contenait pas d'acides gras fixes, car ceux-ci se seraient unis à la magnésie.

ARTICLE IV.

De l'huile nº 2.

850. Elle était légèrement jaune, non acide au

DES PROPRIÉTÉS DU BEURRE.

tournesol ; elle avait une saveur douce et agréable, et moins de liquidité que l'huile n° 1.

851. 100 parties d'alcool bouillant, d'une densité de 0,822, ont dissous 20 parties d'huile n° 1; la solution s'est troublée extrêmement en se refroidissant, et elle n'a pas cédé d'acide butirique à l'eau avec laquelle on l'a agitée.

852. 100 parties se sont saponifiées moins facilement que la précédente. La masse savonneuse était orangée, tandis que celle de l'huile n° 1 était d'un jaune de paille.

853. 100 parties d'huile n° 2 ont donné par la saponification :

A. Une quantité d'acides volatils représentée

par sels de baryte secs	8,55
B. Glycérine d'une saveur plus agréable que	10.01
celle obtenue de l'huile n° 1	1,00
C. Acides gras fixes, fusibles à 38° 8	\$4,50

854. Parceque cette huile était beaucoup moins soluble dans l'alcool que la précédente, qu'elle donnait moins d'acides volatils par la saponification, j'en ai conclu qu'il y avait deux huiles dans le beurre; celle que j'ai nommée *butirine*, et une autre qui eût présenté toutes les propriétés de l'oléine si on l'eût obtenue absolument privée de butirine.

......

et moins de fiquidite que l'huffe

TROISIÈME SECTION.

DE LA PRÉPARATION DE LA BUTIRINE.

855. Après avoir conclu des expériences rapportées dans le paragraphe précédent l'existence dans le beurre de deux espèces d'huiles distinctes, et m'être convaincu que la grande solubilité de l'une d'elles dans l'alcool ne tenait point à l'excès d'acide qu'elle pouvait contenir, ni à ce qu'elle était acidifiée, j'ai cherché à la séparer de l'autre huile au moyen de l'alcool.

856. D'abord j'ai isolé le beurre du *lait de beurre;* je l'ai laissé refroidir très lentement dans une capsule de porcelaine profonde, et je l'ai tenu exposé pendant quelques jours à une température de 19°. Peu à peu il s'est réduit en une substance grenue; formée de stéarine, retenant une certaine quantité des deux huiles du beurre, et en un liquide formé des deux huiles retenant de la stéarine. J'ai facilité la séparation des deux substances en amenant la substance solide contre les parois de la capsule, où je l'ai pressée avec une large spatule.

857. La substance liquide filtrée avait les propriétés suivantes : elle était colorée en jaune, son odeur et sa saveur étaient celles du beurre chaud. A 19° sa densité était de 0.922 : elle ne rougissait pas le papier de tournesol humide sur lequel on l'é-

PRÉPARATION DE LA BUTIRINE.

tendait. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,821 bouillant en ont dissous 6 parties. La solution n'avait pas d'action sur le tournesol.

858. On a mis dans un ballon 88^s de la substance liquide du beurre avec 88^s d'alcool d'une densité de 0,796; on a agité les matières, qui ont macéré à une température de 19^s. Après vingtquatre heures, l'alcool a été décanté et remplacé par 176^s d'alcool, qui a été décanté après une macération de vingt-quatre heures. Le résidu a été traité à chaud par 176^s d'alcool; tout a été dissous, mais, par le refroidissement, une portion de l'huile s'est précipitée.

859. Elle était très légèrement acide. On en a séparé l'alcool par une distillation ménagée. L'huile du résidu agissait légèrement sur le tournesol ; elle devait cette propriété à une très petite quantité d'acide butirique qui avait été mis à nu ou produit ; on l'a isolé, en faisant digérer l'huile avec un lait de sous-carbonate de magnésie ; le butirate de magnésie a été dissous par l'eau. On a décanté ce liquide, puis on a traité par l'alcool chaud l'huile qui était mêlée à l'excès de carbonate de magnésie ; on a filtré : par une évaporation lente de la liqueur, on a obtenu de la *butirine* absolument neutre aux réactifs colorés, et qui ne laissait pas sensiblement de cendre quand on la brûlait. Elle a été décrite livre II, chap. xvi.

860. Je vais comparer la butirine, 1° à la sub-

1. Solution alcoolique.

LIV. IV, CHAP. II.

stance huileuse dissoute dans les 176^s d'alcool de la seconde macération; 2° à la substance huileuse qui est restée en dissolution à froid dans les 176^s d'alcool qu'on avait fait chauffer avec le résidu de la seconde macération; 3° à la substance qui s'était précipitée de l'alcool par le refroidissement. Je rappellerai ici que 100 parties de butirine saponifiée ont donné

2. Solution alcoolique.

861. Elle était moins acide que la solution précédente (859).

862. L'huile qu'on en a obtenue était jaune, moins odorante que la précédente, acide; sa densité était de 0,920. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,821, bouillant, en ont dissous de 17 à 20 parties : la solution était acide.

863. 100 parties d'huile désacidifiée par la magnésie, ayant été saponifiées, ont donné

5. Huile du résidu de la deuxième solution alcoolique qui ne s'était pas précipitée de l'alcool par le refroidissement.

864. Elle ne différait de la précédente qu'en ce qu'elle n'était presque pas acide, et qu'elle donnait moins d'acides volatils par la saponification.

PRÉPARATION DE LA BUTIRINE.

865. Elle était jaune; elle avait une légère odeur de suif; à 19°, sa densité était de 0,920. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,821 en ont dissous seulement 5,5 parties. Cette solution n'avait aucune action sur le tournesol.

4. Huile du résidu qui s'était précipitée de l'alcool pendant son refroidissement.

285

866. 100 parties se sont saponifiées moins facilement que la butirine. On a obtenu

867. La butirine, dont j'ai décrit les propriétés liv. II, chap. xvi, retenait certainement de l'oléine, dont j'aurais vraisemblablement séparé une portion, si j'avais appliqué à la combinaison de l'alcool peu concentré et froid. L'huile de la deuxième solution alcoolique, ainsi que les deux huiles du résidu de cette seconde solution alcoolique, étaient des combinaisons d'oléine et de butirine auxquelles j'aurais pu enlever de la butirine en en traitant plusieurs fois les résidus par de l'alcool chaud, qui, par le refroidissement, aurait laissé précipiter de l'oléine, retenant moins de butirine que la combinaison qui serait restée en dissolution dans l'alcool refroidi.

898. Cette analyse du beurre est d'autant plus intéressante, qu'elle montre combien il serait facile de tirer, d'expériences sur les corps organiques, des conséquences contraires en apparence à la doctrine

Réflexions.

LIV. IV, CHAP. 11.

des proportions définies. Par exemple, dans l'examen que l'on ferait des parties huileuses fluides extraites des différentes sortes de beurre, si on se bornait à comparer ces parties huileuses fluides entre elles, 1º relativement à la proportion respective des différents produits de leur saponification, 2º relativement aux proportions d'oxygène, de carbone et d'hydrogène qui les constituent médiatement, ne serait-on pas conduit à croire que la composition élémentaire de la partie huileuse fluide du beurre n'est assujettie à aucune proportion fixe? tandis qu'en suivant notre marche d'analyse on arrive à expliquer ces résultats par l'union en proportions indéfinies de principes qui sont chacun assujettis à des proportions fixes d'éléments.

solution alceoliquo, ninsi que les dyux huiles du ré-

aurais pu calever de la butinas en on maina

HUILE DE MARSOUIN.

CHAPITRE III.

de studines su couleur a pais plus d'in-

EXAMEN DE PLUSIEURS HUILES DE CÉTACÉS.

eelle de cadataes halles de alles

PREMIÈRE SECTION.

altool d'une dennité de o.621.

EXAMEN DE L'HUILE DU MARSOUIN COMMUN, delphinus phocœna.

§ I^{er}. Préparation.

alors qu'elle pourait riveir à de nonvelle huile en

869. On met la panne de marsouin dans l'eau, on fait chauffer les matières au bain-marie; de l'huile se rassemble dans la partie supérieure du vaisseau, on l'y puise au moyen d'une pipette; la panne est ensuite placée sur un plan incliné, où on la tient pressée pendant plusieurs jours; il s'en écoule beaucoup d'huile qu'on réunit à la première.

§ II. Propriétés de l'huile.

870. L'huile que j'ai examinée avait les propriétés suivantes.

871. Elle était légèrement colorée en jaune; son odeur était celle de la sardine fraîche; elle avait une densité de 0,937 à 16°. 872. Elle ne rougissait pas le tournesol; par son exposition à l'air et à la lumière elle a perdu son odeur de sardine; sa couleur a pris plus d'intensité, ensuite elle a disparu presque entièrement; en même temps il s'est développé une acidité sensible et une odeur qui avait de l'analogie avec celle de certaines huiles de graines.

873. 5^s d'alcool d'une densité de 0,821, bouillant, ont dissous 1^s d'huile; la solution se troublait dès qu'on la retirait du feu. Ayant ajouté 4^s d'huile, la solution est devenue plus stable, et il m'a paru alors qu'elle pouvait s'unir à de nouvelle huile en toutes proportions.

874. 100 parties d'huile ont été chauffées avec 60 parties de potasse dissoutes dans 100 parties d'eau. Il s'est dégagé une odeur de cuir pendant la saponification. Le savon ayant été délayé dans l'eau chaude a été complétement dissous. On a ajouté à la solution de l'acide tartarique et on a obtenu un *liquide aqueux* et une graisse acidifiée, desquels on a retiré:

¹ Car ces 82,2 parties ayant été unis à la baryte et la masse

HUILE DE MARSOUIN.

875. La graisse acidifiée ayant été unie à l'eau de potasse, on a réduit la combinaison en très beau bimargarate de potasse et en oléate coloré. Le bimargarate a donné un acide du plus beau blanc cristallisé en aiguilles aplaties ; il était fusible à 56°.

§ III. Analyse de l'huile par l'alcool et préparation de la phocénine.

876. 200^s d'huile ont été mis avec 180^s d'alcool d'une densité de 0,797; on a fait chauffer légèrement, tout a été dissous; après 24 heures l'alcool, qui surnageait sur l'huile, a été décanté, puis il a été distillé; il est resté une *huile* n° 1: on a remis de l'alcool sur le résidu huileux, on a obtenu une *huile* n° 2 qui a été dissoute, et une *huile* n° 3 qui ne l'a pas été.

Les liquides aqueux d'où les huiles avaient été séparées contenaient un principe colorant orangé, de l'acide phocénique, du principe ayant l'odeur du poisson (895).

savonneuse traitée par l'alcool chaud, celui-ci n'a conservé, après avoir été refroidi, que 0,28 de partie d'une matière dans laquelle on n'a pu reconnaître que de l'oléate de baryte.

ali obtern h photonine qui interdecine

877. Huile nº 1.

Elle était acide; sa densité était de 0,931 à 16°.

100 parties de cette huile, traitées par un lait de sous-carbonate de magnésie, ont cédé à l'eau 1,61 partie de phocénate de magnésie mêlé d'une matière jaune amère, huileuse. L'huile séparée de la magnésie pesait 96,13 parties; elle n'était pas acide, et laissait à peine un cent.^e de cendres.

100 parties d'huile non acide ont donné par la saponification :

A. Acide phocénique représenté par 27,71 parties de phocénate de baryte sec.

B. 14,50 parties de glycérine colorée, un peu amère.

C. 79 parties de graisse entièrement acidifiée, formée d'acides margarique et oléique. Huile nº 2.

Idem.

Résultat analogue, si ce n'est que le phocénate de magnésie était moins abondant et moins coloré.

100 parties d'huile non acide ont donné par la saponification :

A. Acide phocénique représenté par 26,67 parties de phocénate de baryte sec.

B. 14,40 parties de glycérine brune, légèrement amère, presque sans odeur de poisson.

C. 78,37 parties de graisse acidifiée, idem.

Huile nº 3.

Elle n'était que très peu acide, sa densité était de 0,926.

100 parties d'huile saponifiée ont dégagé une odeur de cuir, l'huile a bruni, et on a obtenu :

A. Acide phocénique représenté par 12,92 parties de phocénate de baryte sec.

B. 12 parties de glycérine sucrée, peu amère.

C. 86,4 parties de graisse acidifiée, idem.

878. Ces résultats, tout-à-fait analogues à ceux que j'ai obtenus de l'analyse de la partie huileuse du beurre, m'ayant fait admettre l'existence de deux substances dans l'huile de marsouin, j'ai traité par de l'alcool faible et froid l'huile n° 1 désacidifiée; j'ai obtenu la phocénine qui est décrite livre II, chap. xv; phocénine qui est plus voisine de l'état de pureté que ne l'était l'huile n° 1. Je ne

HUILE DE MARSOUIN.

doute pas que si on eût traité l'huile nº 3 par l'alcool on en aurait séparé de la phocénine, et qu'il serait resté une substance très analogue à l'oléine.

DEUXIÈME SECTION.

EXAMEN DE L'HUILE DU delphinus globiceps.

§ I. Préparation.

879. On l'a préparée comme la précédente.

§ II. Propriétés de cette huile.

880. Elle était légèrement colorée en jaune citrin ; son odeur était à la fois celles du poisson et du cuir apprêté au gras ; sa densité à 20° était de 0,918.

881.100 parties d'alcool, d'une densité de 0,812, ont dissous 110 parties d'huile à la température de 70°. La solution n'a commencé à se troubler qu'à 52°. 100 parties d'alcool d'une densité de 0,795 ont dissous 123 d'huile à la température de 20°.

882. L'huile et ses solutions alcooliques n'avaient pas d'action sur le papier et sur la teinture de tournesol.

883. 100 parties d'huile digérées pendant 20

LIV. IV, CHAP. III.

heures dans l'eau de potasse concentrée n'ont pu être complétement dissoutes. La masse savonneuse, décomposée par l'acide tartarique, a donné :

(a) De l'acide phocénique.

(b) 12,6 parties de glycérine rousse ayant une saveur à la fois douce et très désagréable.

(c) 66,8 parties d'une graisse ayant une odeur de poisson, une saveur rance : elle était formée d'acides oléique et margarique et d'une matière non acide.

884. Ce résultat m'a fait soupçonner dans cette huile la présence d'une matière analogue à la cétine.

§ III. Analyse chimique d'huile de delphinus globiceps par son exposition au froid.

885. L'huile abandonnée à une température qui variait de 5° à 10° a déposé des cristaux qui ont été séparés par la filtration. L'huile filtrée a été exposée à 3°—0; elle a donné encore des cristaux qui ont été séparés de la partie liquide.

ARTICLE Ier.

Examen de la substance cristallisée.

886. Cette substance a été égouttée sur du papier joseph, puis dissoute dans l'alcool bouillant, d'où elle s'est précipitée par le refroidissement sous la forme de beaux cristaux lamelleux. Ces cristaux,

HUILE DE DELPHINUS GLOBICEPS. 293 séparés de leur eau-mère, ont été redissous, recristallisés et bien égouttés : c'est dans cet état qu'on les a examinés comparativement avec de la cétine qui se fondait au même degré qu'eux; je les nommerai dorénavant cétine de dauphin.

887. Les deux cétines cristallisaient de la même manière, soit qu'on les laissât refroidir lentement à la surface de l'eau après les avoir fondues, soit qu'elles se déposassent de l'alcool.

888. Un thermomètre plongé dans la cétine de dauphin indiquait 45°,5 quand elle a commencé à se figer, et 43°,5 quand elle l'a été complétement.

889. 100 parties d'alcool, d'une densité de 0,834, bouillant, ont dissous 2,9 parties de cétine de dauphin et 5 de cétine. Les solutions étaient neutres aux réactifs colorés.

890. On a fait bouillir pendant 30 heures dans des cornues de verre des poids égaux des deux cétines, 0^s9 environ, avec 2^s de potasse dissous dans l'eau. La cétine s'est empâtée plus tôt que celle de dauphin. Comme il y avait une partie de cette dernière qui ne paraissait pas avoir éprouvé l'action de l'alcali, on lui a fait subir un nouveau traitement par la potasse. On a décomposé ensuite les deux masses savonneuses par l'acide tartarique. La matière grasse saponifiée de la cétine de dauphin pesait 0^s, 82; elle était fusible à 40[°]. La matière grasse saponifiée de la cétine pesait 0^s, 76; elle était fusible à 38°. Ces deux matières ont été traitées par la baryte, puis par l'alcool; on a obtenu:

De la cétine de dauphin.

(a) Ethal, fusible à 47°, og, 151.
(b) Matière acide, fusible à 45° og, 552.

Elle était formée d'acides margarique et oléique. De la cétine.

(a) Ethal, fusible à 48°, 05,227.
(b) Matière acide, fusible à 37°, 09,385.

Elle était formée d'acides margarique et oléique.

891. Si ces expériences ne démontrent pas l'identité parfaite des deux cétines, elles prouvent du moins qu'elles ont la plus grande analogie.

ARTICLE II.

Examen de l'huile de dauphin dont on avait séparé les cristaux de cétine.

892. Sa couleur était un peu plus prononcée que celle de l'huile dont la cétine n'avait pas été séparée; son odeur était plus forte; elle était parfaitement liquide à 20°. A cette température sa densité était de 0,924 au lieu de 0,917, densité de l'huile qui contenait la cétine.

893. 100 parties d'alcool, d'une densité de 0,820, ont dissous avant de bouillir 149,4 parties d'huile. La solution n'a commencé à se troubler qu'à 53°. Elle était légèrement acide au tournesol, et la liqueur rouge redevenait bleue par l'addition d'eau. Cette acidité était due à un peu d'acide phocénique; car on l'a fait disparaître en traitant l'huile par un

HUILE DE DELPHINUS GLOBICEPS. 295

lait de magnésie calcinée. 300 parties d'huile ont cédé à l'eau 1 partie de phocénate de magnésie colorée en orangé. L'huile, séparée de l'excès de la magnésie au moyen de l'alcool concentré, n'était pas acide; elle brûlait sans résidu; à 15° elle se congelait en une masse molle.

894. 100 parties d'huile non acide ont été mises en digestion pendant quinze heures avec 60 parties de potasse dissoutes dans 100 parties d'eau. La masse savonneuse n'a pas produit une liqueur parfaitement limpide quand on l'a fait bouillir dans l'eau. On a retiré de cette masse savonneuse :

(A) Une quantité d'acide phocénique représentée par 34,6 parties de phocénate de baryte.

(B) 15,00 parties de glycérine, qui contenait un peu du principe ayant l'odeur du cuir, ainsi qu'un principe de couleur orangée, qui existait pour la plus grande partie, si ce n'est en totalité, dans l'huile avant que celle-ci eût été saponifiée; car au moment où l'eau de potasse fut en contact avec l'huile, la couleur de celle-ci devint d'un brun orangé avant qu'on pût soupçonner que la saponification eût commencé; d'où je conclus que le principe colorant n'est point produit par l'alcali, mais qu'il est mis à nu, et qu'il s'unit à la potasse, qui en rend la présence plus sensible en formant avec lui une combinaison de couleur foncée. Ce principe est resté pour la plus grande partie dans le liquide aqueux qui provenait de la décomposition du savon par

LIV. IV, CHAP. III.

l'acide tartarique; car l'huile saponifiée n'avait presque pas de couleur.

(C) 66 parties d'huile saponifiée. Cette matière, à 20°, avait une densité de 0,892; une très faible portion était congelée. A 10°, la plus grande partie était à l'état de petites lames, tandis que l'autre partie était parfaitement liquide. Elle était d'un jaune léger; elle n'avait aucune odeur de poisson et de cuir; l'eau avec laquelle on l'avait agitée la lui avait enlevée : il ne lui restait que l'odeur rance des graisses saponifiées. 100 parties de cette huile, bouillies avec des eaux qui contenaient 13,53 parties de potasse pure et 9,5 parties de soude pure, n'ont pas été parfaitement dissoutes.

L'huile saponifiée ayant été traitée par l'eau de baryte et l'alcool, a donné:

(a) 51,7 parties d'une graisse acide, dont une portion seulement commençait à se congeler à 22°; la congélation n'était complète qu'à 15°. Cette substance a été réduite par l'analyse en acide margarique fusible à 54°, et en acide oléique fusible à 15°, qui n'avait que très peu d'odeur.

(b) 14,30 d'une substance grasse non acide, qui m'a paru analogue à l'éthal, mais qui en différait par une plus grande fusibilité, et parce qu'elle semblait formée de deux substances, toutes deux non acides, mais dont l'une était fusible à 27° et l'autre à 35°. Je suis assez porté à croire que ces deux substances n'étaient pas pures, que toutes deux contenaient

HUILE DE DELPHINUS GLOBICEPS. 297 de l'éthal moins fusible dans une proportion plus forte que l'autre.

895. Il est évident pour moi que l'huile du delphinus globiceps analysée, contenait, 1° de la phocénine; 2° de la cétine; 3° de l'oléine; 4° un principe odorant ayant l'odeur de poisson, et qui me semble identique avec le principe odorant que j'ai trouvé dans le cartilage du squalus peregrinus; 5° un principe orangé; mais une partie de celui qu'on retire de l'analyse provient d'une altération que l'huile éprouve, ou plutôt un de ses principes, par l'action simultanée de l'oxygène atmosphérique et de la chaleur. Le principe qui a l'odeur du cuir apprêté à l'huile provenait de l'altération de l'acide phocénique (277).

TROISIÈME SECTION.

mmmmmm

EXAMEN DE L'HUILE DE POISSON DU COMMERCE.

Propriétés.

896. Elle était colorée en jaune orangé brun; son odeur était celle du poisson et du cuir apprêté au gras: elle avait une densité de 0,927 à 20°. A zéro, elle a conservé sa liquidité pendant plusieurs heures; mais après quelques jours d'exposition à cette température, elle a laissé déposer une *matière grasse concrète*, qui n'était qu'en très petite quantité, et qui a été séparée par la filtration.

ARTICLE 1er.

Examen de la partie liquide de l'huile de poisson.

897. Elle n'était pas acide au papier de tournesol.

898. 100 parties d'alcool, d'une densité de 0,795 à 75°, ont dissous 122 parties d'huile : la solution n'a commencé à se troubler qu'à 63° ; elle n'était point acide.

899. 200⁶ d'huile se sont saponifiés facilement quand on les a fait chauffer avec 120⁶ de potasse dissous dans 400⁶ d'eau. La masse savonneuse, qui était colorée en brun, a été complétement dissoute par l'eau froide. La dissolution a été décomposée par l'acide tartarique : on a eu un *liquide aqueux* et une *huile saponifiée*.

A. Liquide aqueux.

Résidu de la distillation.

900. Il était fortement coloré en jaune brun; il avait une odeur de cuir; il a été distillé.

901. Il a cédé à l'alcool de la glycérine colorée en jaune, d'une saveur très agréable.

Produit.

902. Il était acide ; il avait l'odeur du cuir L'ayant neutralisé par la baryte, on a obtenu seulement 0⁸,3 de phocénate sec. Cette quantité est bien différente de celle qu'on a retirée de l'huile du *delphinus globiceps*.

B. Huile saponifiée. 903. Elle avait plus de tendance à cristalliser que l'huile naturelle; elle était soluble en toutes proportions dans l'alcool d'une densité de 0,821 :

HUILE DE POISSON.

la solution contenait des acides margarique et oléique.

904. 100 parties de cette huile ont été parfaitement dissoutes par des eaux qui contenaient 13,45 parties de potasse et 9,17 parties de soude.

905. 100 parties d'huile acidifiée, ayant été traitées par l'eau de baryte et l'alcool, n'ont donné que 0,6 de partie d'une matière grasse non acide, fortement colorée.

906. La solution de l'huile saponifiée dans l'eau de potasse, abandonnée à elle-même, s'est réduite en *matière nacrée*, qui s'est déposée, et en oléate, qui est resté en dissolution.

907. Des traitements successifs par l'eau de potasse très faible, par l'alcool, ont prouvé qu'elle retenait une quantité notable de sur-oléate de potasse. On a fini de la purifier en la dissolvant dans l'eau de potasse : la solution, abandonnée à elle-même, a déposé un *bimargarate de potasse*, dont l'acide cristallisait en petites aiguilles fines radiées, et se fondait à 56°.

908. Il a été décomposé par l'acide tartarique : l'acide oléique provenant de cette décomposition ayant été exposé au froid, a laissé précipiter un peu d'acide margarique qu'on en a séparé. Après ce traitement l'acide oléique avait les propriétés suivantes : sa couleur était beaucoup plus foncée que celle des acides oléiques des graisses de porc, de mouton, de bœuf, etc. J'attribue la cause de cette Matière nacrée.

Oléate de potasse.

LIV. IV, CHAP. III.

couleur à un corps distinct de l'huile proprement dite, soit que ce corps provienne de la décomposition qu'une portion de l'huile aurait éprouvée par les procédés mêmes de son extraction, soit qu'il ait toute autre origine. L'acide oléique avait une odeur de poisson qu'il a communiquée à ses combinaisons avec la baryte, la strontiane et l'oxyde de plomb.

ARTICLE II.

Examen de la matière grasse concrète de l'huile de poisson.

909. Après avoir été égouttée sur du papier joseph, elle a été traitée par l'alcool bouillant; celuici en a séparé beaucoup d'oléine. M'étant aperçu que la matière concrète se colorait dans ce traitement, j'ai cessé de la soumettre à l'action de l'alcool: dans cet état elle a été fondue. Un thermomètre qu'on y a plongé est descendu à 21° et est remonté à 27° lorsqu'elle s'est figée. L'action de la chaleur lui a fait perdre son odeur de cuir.

910. 9⁸ d'alcool, d'une densité de 0,795, ont dissous 5⁸ de matière concrète. La solution a donné, en refroidissant, 1° de petites aiguilles radiées du plus beau blanc; 2° de petites aiguilles colorées en jaune. Il est resté une eau-mère visqueuse, colorée en brun. Dans cette opération il m'a semblé que le principe colorant brun devenait plus abondant, soit qu'il s'en formât réellement aux dépens

HUILE DE POISSON.

mêmes de la matière grasse pendant le traitement, soit que ce principe s'isolât d'une matière qui en masquait la couleur. Le principe colorant devenait surtout sensible par l'action de la potasse. L'on a observé que la saponification a développé l'odeur du cuir que la matière avait perdue par la fusion.

911.38,6 de matière grasse colorée, ayant été saponifiés par un poids égal de potasse, ont donné un savon qui a été décomposé par l'acide tartarique.

912. Le liquide aqueux a été distillé.

913. L'alcool appliqué au résidu de la distilla- Résidu de la tion a dissous o⁸, 25 environ d'un sirop jaune, dont la saveur d'abord amère et astringente finissait par être un peu sucrée.

914. Le produit de la distillation avait une lé- Produit de la gère odeur de cuir et un peu d'acidité ; l'ayant neutralisé par la baryte, on a obtenu o8,03 d'un sel sec, qui avait plutôt l'odeur de l'acide phocénique que celle du cuir : mais il y en avait trop peu pour qu'on pût prononcer sur sa nature.

915. La matière grasse saponifiée contenait deux substances que l'on a séparées mécaniquement l'une de l'autre. La plus abondante pesait 38,06 : elle était d'un jaune orangé. Le thermomètre qu'on y a plongé, après l'avoir fondue, est descendu à 26°,5, et est remonté ensuite à 28°. Cette matière, très soluble dans l'eau de potasse, m'a paru entièrement formée d'acides margarique et oléique. La seconde substance ne pesait que os, 14; elle était

A. Liquide aqueux. distillation.

distillation.

B. Matière grasse saponifiée.

302 LIV. IV, CHAP. III. HUILE DE POISSON.

brune, infusible à 100°, soluble en totalité dans l'alcool bouillant : elle n'a pas laissé de matière fixe quand on l'a incinérée.

916. D'après ces expériences, 100 parties de matière grasse concrète auraient donné

917. Telles sont les propriétés que m'a présentés la matière concrète séparée de l'huile de poisson du commerce. Elles placent cette matière à côté de la stéarine plutôt qu'à côté de la cétine. Au reste, comme il ne serait pas impossible que cette matière eût été étrangère à la nature de l'huile de poisson, et qu'elle n'y était d'ailleurs qu'en très petite quantité, ce qui ne m'a pas permis de la soumettre à un grand nombre d'expériences, je ne regarde pas cette opinion comme suffisamment établie.

918. On peut conclure de tout ce qui précède que l'huile de poisson du commerce que j'ai examinée se rapproche de l'huile de dauphin par son odeur, mais qu'elle en diffère, 1° en ce qu'elle ne donne que des traces d'acide volatil par la saponification; 2° en ce qu'elle ne fournit pas de substance cristallisée analogue à la cétine; 3° en ce qu'elle se saponifie plus facilement qu'elle, et sans produire de substance non acide en quantité notable; 4° en ce qu'elle contient beaucoup plus de principe colorant.

LIV. IV, CHAP. IV. GRAS DES CADAVRES. 303

CHAPITRE IV.

EXAMEN DU GRAS DES CADAVRES ET DE L'ADIPOCIRE.

919. Tout le monde sait que les cadavres qui sont enfouis dans une terre humide ne présentent au bout d'un certain temps que des os recouverts de tissus membraneux plus ou moins altérés, et d'une matière que les fossoyeurs, qui l'ont remarquée avant les savants, ont appelée gras.

920. Fourcroy, à qui l'on doit le premier examen chimique du gras, l'a considéré à juste titre comme une espèce de savon, mais il a méconnu les caractères de la substance grasse lorsqu'il l'a rapprochée de la cétine et de la cholestérine, en les confondant toutes trois sous le nom commun d'adipocire. J'ai établi dans le second livre les grandes différences qui existent entre la cétine et la cholestérine. Je ferai voir dans ce chapitre que l'adipocire du gras est formée de plusieurs principes immédiats dont aucun ne peut être confondu avec la cholestérine ou la cétine.

921. Je traiterai dans un premier paragraphe de l'analyse du gras considéré comme savon, et dans un second des propriétés de l'adipocire et de son analyse immédiate.

§ I^{er}. Analyse du gras extrait d'un cadavre du cimetière des Innocents.

922. Après avoir détaché un morceau de gras de dessus un tibia, je l'ai réduit en poudre et tamisé. J'en ai mis 50⁸ dans un matras avec 7 décilitres d'alcool d'une densité de 0,822. J'ai fait digérer les matières à une température de 60° à 70°, et ensuite je les ai jetées sur un filtre.

923. Il s'est déposé par le refroidissement beaucoup de petits cristaux en aiguilles qui se sont groupés sous la forme de choux-fleurs. J'ai continué de laver le gras avec l'alcool; le second lavage n'a déposé que très peu de matière en se refroidissant, les derniers lavages ne se sont pas troublés. On a filtré le premier après qu'il a eu cessé de se troubler, et on a passé sur le même filtre tous les lavages, chacun dans l'ordre où il avait été fait.

924. Le résidu insoluble dans l'alcool pesait 4⁸,85.

925. Je vais examiner, 1° ce résidu; 2° le dépôt des lavages alcooliques refroidis; 3° les lavages alcooliques d'où le dépôt s'était précipité; enfin je déduirai les conséquences qui résultent de cet examen relativement à l'analyse de l'adipocire.

ARTICLE Ier.

Examen du résidu insoluble dans l'alcool.

926. Il a été épuisé par l'eau bouillante de tout ce qu'il contenait de soluble dans ce liquide ; il a été réduit à 3^s,88 : l'eau avait donc dissous 0^s,97 de matière.

927. Le lavage était coloré en jaune et sensiblement acide ; il a été concentré en sirop, puis mêlé à l'alcool : il y a eu coagulation.

Lavage

928. Le coagulé a été délayé dans l'eau; il s'est déposé un peu de matière azotée retenant de la chaux : la dissolution contenait une matière colorante jaune, une matière azotée, qui a donné à la distillation beaucoup de sous-carbonate et d'hydrocyanate d'ammoniaque; un sel calcaire neutre, que je crois être un lactate; enfin une très petite quantité d'un sel de potasse, que je crois être un lactate.

929. L'alcool avait dissous de la matière jaune, un acide libre, que je crois être le lactique; enfin un peu des sels présumés être des lactates de chaux et de potasse.

930. Le résidu (926) a été mis en macération pendant plusieurs jours avec l'acide hydrochlorique faible; puis on a fait chauffer, on a étendu d'eau, et filtré.

Résidu, pesant 3g,88,

951. L'ammoniaque a séparé de l'acide hydro-

Dissolution hydrochlorique.

LIV. IV, CHAP. IV.

chlorique, du phosphate de chaux, de l'oxyde de fer et de la magnésie, qui était probablement à l'état de phosphate. Le sous-carbonate d'ammoniaque, ajouté à la liqueur filtrée, en a précipité de la chaux à l'état de sous-carbonate. Il n'est resté en dissolution qu'un atome de matière jaune.

Résidu insoluble dans l'acide hydrochlorique

932. L'alcool bouillant a dissous ce résidu, excepté 08,8 de matière, laquelle consistait, 1° en matière azotée, qui provenait probablement de l'altération des muscles; 2° en petits morceaux de toile, qui étaient des débris des linges qui avaient servi à ensevelir les cadavres. La solution alcoolique a déposé, en se refroidissant, 28 d'adipocire cristallisée. Si cette adipocire n'avait pas été dissoute lors du traitement du gras par l'alcool, cela tenait à ce qu'elle était unie à la chaux, tandis que celle qui l'avait été était combinée à la potasse et à l'ammoniaque. La solution alcoolique, refroidie et filtrée, a été mêlée à l'eau. On a obtenu o^s, 4 d'une matière dont une partie ne différait de l'adipocire précédente que par plus de fusibilité, et dont l'autre partie était sous la forme de flocons blancs, que je n'ai pu examiner, à cause de leur petite quantité. L'eau qui avait servi à précipiter ces matières ne retenait qu'un peu de lactate de chaux.

ARTICLE II.

Examen du dépôt qui s'était formé dans les lavages alcooliques.

933. Il était peu coloré ; il se fondait à 79°,5. En prolongeant la fusion, il laissait dégager de l'ammoniaque, et devenait en même temps plus fusible. 10⁸ de dépôt ayant été traités par l'acide hydrochlorique, ont donné 9⁸,7 d'adipocire légèrement colorée en jaune, fusible à 54°. La liqueur acide, évaporée à siccité, a laissé 0⁸,73 de matière formée de 0⁸,60 d'hydrochlorate d'ammoniaque, 0⁵,12 de chlorure de potassium, 0⁸,01 de chlorure de calcium ; d'où il suit que le dépôt était formé d'adipocire unie à de l'ammoniaque et à un peu de potasse et de chaux.

ARTICLE III.

Examen des lavages alcooliques d'où le dépôt précédent s'était séparé.

934. Ils ont été concentrés à deux reprises, et à chaque fois ils ont déposé, en se refroidissant, une assez grande quantité de matière. Je vais examiner successivement ces deux dépôts sous la désignation de deuxième et troisième.

935. Le deuxième dépôt ayant été fondu et refroidi, a commencé à se troubler à 60°; mais la

20.

Deuxième dépôt.

LIV. IV, CHAP. IV.

plus grande partie ne s'est figée qu'à 54°. 100 parties, traitées par l'acide hydrochlorique, ont donné 99,48 parties d'adipocire fusible de 53° à 54°. L'acide hydrochlorique, évaporé, a laissé un résidu sec de 0⁸,76.

Troisième dépôt. 936. Le troisième dépôt était figé entre 51° et 52°; mais il commençait à se solidifier au-dessus de cette température. 100 parties, traitées par l'acide hydrochlorique, ont donné une adipocire qui se figeait en totalité entre 51° et 52°; l'acide hydrochlorique, évaporé à siccité, a laissé 2,4 parties de résidu.

Alcool d'où le troisième dépôt avait été séparé.

937. Cet alcool a été mêlé à l'eau, et chauffé à 60°: il s'en est séparé 2^s d'une adipocire rouge fusible à 45°, et 08,2 d'une matière floconneuse blanche. La liqueur aqueuse, isolée de ces deux matières, a été évaporée en consistance de sirop épais. Dans cet état, elle pesait o⁸,67: elle était rougeâtre et acide. Une portion ayant été incinérée, a dégagé beaucoup d'ammoniaque; la cendre était formée de potasse, d'oxyde de fer, de carbonate de chaux, et d'un atome de silice. L'autre portion a été dissoute par l'eau presque en totalité. La solution, filtrée et évaporée, a laissé un résidu auquel on a appliqué l'alcool ; celui-ci a laissé précipiter de la matière azotée et du lactate de chaux; il a dissous du lactate acide d'ammoniaque, un peu de lactate de potasse, et de la matière colorante jaune. La liqueur dont je viens de parler avait beaucoup de ressemblance avec le lavage aqueux

GRAS DES CADAVRES.

du résidu du gras insoluble dans l'alcool. Voici les expériences qui m'ont fait penser que l'acide de ces liqueurs était le lactique. Il était fixe ; il a refusé de cristalliser ; il ne précipitait pas les sels de plomb ; il formait même avec le massicot un sel soluble dans l'eau et l'alcool ; ses combinaisons avec la potasse, la soude, étaient déliquescentes ; et il m'a semblé qu'il formait avec l'oxyde de zinc un sel insoluble ou peu soluble.

ARTICLE IV.

Conséquences de l'examen précédent.

938. 1° Le gras des cadavres, considéré à l'état de pureté (c'est-à-dire abstraction faite de l'acide lactique et des lactates, de la matière azotée, etc.), n'est point un simple composé d'adipocire et d'ammoniaque, puisqu'une portion soluble de la matière grasse est unie à la chaux et à la potasse.

2° L'adipocire ne peut être considérée comme une espèce de corps, puisqu'on l'a obtenue avec des propriétés variables; ainsi l'adipocire du premier dépôt (933) et celle du deuxième se fondaient à 54°, celle du troisième à 52°, enfin celle de l'eau-mère à 45°. Ces adipocires différaient encore par la couleur.

5° L'adipocire la moins fusible paraissait avoir plus d'affinité pour les bases que l'adipocire plus fusible, puisque celle du savon calcaire (932), fusible à 54°, était saturée de chaux; celle du premier dépôt (933), également fusible à 54°, contenait une proportion très forte de base; tandis que l'adipocire de l'eau-mère, fusible à 45°, n'en contenait pas, ou qu'extrêmement peu. La combinaison des bases avec l'adipocire la moins fusible a été une des causes de la séparation de cette adipocire d'avec l'adipocire plus fusible; car en traitant par l'alcool, comme j'avais traité le gras naturel, du gras auquel j'avais enlevé ses bases par l'acide hydrochlorique, je n'ai pu obtenir de ce dernier des adipocires aussi différentes en fusibilité que celles séparées du gras naturel.

§ II. Examen de l'adipocire.

959. Puisque le gras est un savon, il était vraisemblable que je trouverais à l'adipocire qui le constitue les caractères d'une graisse saponifiée, c'est-à-dire la propriété de se dissoudre en grande quantité dans l'alcool d'une densité de 0,820 bouillant, celle de rougir la teinture de tournesol, et enfin celle de s'unir à la potasse avec la plus grande facilité, et cela sans perdre de son poids ni aueune de ses propriétés. Que l'on examine l'adipocire sous ces trois rapports, et l'on observera, 1° qu'elle est dissoute en toutes proportions par l'alcool bouillant d'une densité de 0,820 ; 2° que cette solution rougit le tournesol, et je dois faire observer que l'adipocire se trouvait dans le

gras analysé, à l'état de sur-sel, puisque le gras dissous à froid dans l'alcool rougissait le tournesol sans avoir été préalablement traité par un acide; 3° que l'adipocire s'unit facilement à la potasse sans perdre de son poids, et sans que sa fusibilité et ses autres propriétés soient changées. C'est ce dont je me suis convaincu en unissant 10^s d'adipocire fusible à 51°,5 avec 6^s de potasse à l'alcool. En décomposant le savon par l'acide hydrochlorique, j'ai obtenu 9^s,9 d'adipocire fusible à 51°,5.

940. Il me restait à déterminer la nature des principes immédiats de l'adipocire. J'ai cherché d'abord à les isoler au moyen de l'alcool bouillant. L'adipocire sur laquelle j'ai opéré était fusible à 47°; les substances en lesquelles je l'ai réduite étaient toujours colorées; l'une se fondait à 49°,75, l'autre à 41°,24. D'après cela j'ai eu recours à la potasse; j'étais sûr que cette base ne ferait pas éprouver d'altération à l'adipocire, puisque je savais qu'une graisse qui a été saponifiée n'éprouve plus aucun changement de la part d'un alcali auquel on l'unit de nouveau, et qu'en outre je savais que l'adipocire était une graisse saponifiée.

941. J'ai fait chauffer 60^s d'adipocire fusible à 45[°] avec 420^s d'eau qui tenait 30^s de potasse en dissolution : un savon mou, opaque, s'est séparé par le refroidissement d'une eau-mère orangée.

942. Le savon délayé dans l'eau a laissé déposer

LIV. IV, CHAP. IV.

plus de 40⁶ ¹ de matière nacrée, semblable par son aspect au bimargarate de potasse. Le liquide savonneux séparé de ce dépôt, décomposé par l'acide tartarique, a donné 16⁶ d'une adipocire rougeâtre plus fusible que celle qui avait été combinée à la potasse, 1⁸,5 d'une adipocire floconneuse qui se fondait dans l'eau bouillante en une matière en partie orangée, en partie blanche. La partie blanche m'a paru analogue à la matière dont j'ai parlé (937) : elle était en trop petite quantité pour être l'objet d'un examen. Toutes ces adipocires ont été réunies et combinées à l'eau de potasse. Quand le savon qui en est résulté a été épuisé de toute matière nacrée, on l'a décomposé par l'acide tartarique, on a obtenu un acide huileux fluide à 7°. Je vais examiner :

1° Les dépôts de matière nacrée,

2° L'acide huileux fluide à 7°,

5° L'eau-mère du savon d'adipocire (941), à laquelle on a réuni tous les liquides aqueux qui provenaient des dissolutions de savon qu'on avait décomposées par l'acide tartarique, après les avoir séparés des dépôts nacrés.

¹ J'en ai recueilli 40⁸, mais il y en avait eu de perdue.

ARTICLE 1er.

Examen de la matière nacrée du savon d'adipocire.

943. Elle a été purifiée par le procédé décrit livre III, chapitre 1, section 1, § 1, article 1. (603). 3^s décomposés par l'acide hydrochlorique ont donné 2^s,79 d'un acide gras fixe, et 0^s,382 de chlorure de potassium, qui représentent 0^s,242 de potasse : donc

> Acide. 2758 100 Potasse. 242 8,78

944. L'acide gras était fusible à 56°; il cristallisait en aiguilles extrêmement fines réunies de manière à présenter une surface ondée. L'acide margarique de graisse d'homme fusible à 56° se présente souvent sous la même forme. Il était soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant, cristallisait en belles lames nacrées par le refroidissement; la solution rougissait fortement le tournesol: il se combinait à la potasse dans le rapport de 100 à 18,2; en un mot il avait les propriétés de l'acide margarique.

ARTICLE II.

Examen de l'acide huileux.

945. Cet acide était fluide à 7°, coloré en orangé ; il rougissait fortement le tournesol ; il était so-

LIV. IV, CHAP. IV.

luble en toutes proportions dans l'alcool; il formait avec la potasse un savon extrêmement soluble dans l'eau; la solution était jaune. Cet acide m'a paru se comporter avec le sous-carbonate de baryte comme l'acide oléique. En conséquence je le considère comme étant identique avec l'acide oléique : la seule différence notable qu'il présente est sa couleur, qu'il doit certainement à une substance étrangère.

ARTICLE III.

Examen de l'eau-mère du savon d'adipocire, etc.

946. On a réuni à cette eau-mère, ainsi que je l'ai dit (942), les liquides aqueux qui provenaient de différentes dissolutions savonneuses qu'on avait décomposées par l'acide tartarique, après en avoir séparé la matière nacrée. La liqueur qui est résultée de ce mélange contenait un excès d'acide tartarique. Elle a été distillée.

Produit.

947. L'eau qui s'est vaporisée a emporté avec elle un peu d'*ammoniaque* et un principe qui avait l'odeur de l'adipocire.

Résidu.

948. Le résidu était coloré en jaune orangé; on a continué de l'évaporer dans une capsule; il y a eu un moment où l'on a aperçu à la surface de la liqueur des gouttelettes orangées qui m'ont paru être de l'acide oléique; mais elles ont fini par se redissoudre dans l'excès d'acide tartarique, lorsque

GRAS DES CADAVRES.

celui-ci a été plus concentré. On a neutralisé l'excès de cet acide par du carbonate de potasse : on a fait évaporer à siccité, et on a appliqué l'alcool concentré au résidu, afin de séparer le tartrate de potasse et le carbonate qui pouvait être en excès.

949. La solution alcoolique a été évaporée ; le résidu a été repris par l'eau et mêlé avec l'hydrochlorate de baryte ; il s'est fait un précipité d'oléate de baryte coloré en orangé, qui était mêlé de quelques atomes de tartrate et de sous-carbonate de baryte. On a obtenu l'acide oléique en traitant le précipité par l'acide tartarique, évaporant doucement à siccité, traitant le résidu par l'alcool qui a dissous l'acide gras uni à un principe colorant jaune, mêlant l'alcool avec l'eau.

950. La liqueur qui avait été précipitée par l'hydrochlorate de baryte a été évaporée à siccité; la matière fixe a été mise avec de l'alcool: il s'en est séparé un peu d'oléate de baryte qui était moins coloré que le précédent. La dissolution, filtrée, concentrée, a été mêlée à un peu de sulfate de potasse, afin d'obtenir du chlorure de potassium et du sulfate de baryte. Quand elle a été évaporée à sec, on a appliqué l'alcool; celui-ci s'est emparé d'une matière jaune orangée, très amère et soluble dans l'eau. Elle retenait un atome d'acide oléique.

ARTICLE IV.

Conséquences.

951. L'adipocire n'est point une substance immédiate simple, puisqu'elle se réduit, 1° en acide margarique, 2° en acide oléique, 3° en principe colorant jaune, 4° en principe odorant. Les deux premiers corps constituent essentiellement l'adipocire ; l'acide margarique est dans une proportion beaucoup plus forte que l'acide oléique, car on obtient de 100 parties d'adipocire fusible à 45°, au moins 90 parties de matière nacrée dont l'acide est fusible à 45°, et seulement de 6 à 7 parties d'acide oléique; et on obtient de 100 parties d'adipocire fusible à 54°, 100 parties de matière nacrée, et seulement 0,7 de partie d'acide oléique.

952. L'union de l'acide oléique avec le principe colorant jaune est très forte, et c'est assurément ce dernier qui donne à l'acide oléique de la tendance à se dissoudre dans l'eau et l'acide tartarique.

953. Il est évident que les différences qu'on observe dans le degré de fusibilité de divers échantillons d'adipocire dépendent de la proportion respective de l'acide margarique à l'acide oléique.

§ 111.

954. J'ai examiné un assez grand nombre d'échantillons de gras, et quoique tous m'aient donné

GRAS DES CADAVRES.

des résultats plus ou moins analogues à ceux que je viens d'exposer, cependant il n'est pas superflu de consigner ici ce que j'ai observé sur deux échantillons de gras produits dans des circonstances assez différentes de celles où le gras se forme lorsque les cadavres sont enfouis dans la terre.

ARTICLE 1er.

Moelle d'un os convertie en partie en gras.

955. Un tibia de mouton trouvé au milieu de matières fécales, lorsqu'on a fait des fouilles près de la butte Chaumont, pour le canal Saint-Martin, et qui, d'après les renseignements qui m'ont été communiqués, devait avoir séjourné dans ces matières pendant un siècle environ, ayant été brisé aux deux bouts a présenté sa moelle dans l'état où je vais la décrire.

956. Elle exhalait l'odeur des matières fécales; elle était d'un blanc légèrement rosé; un papier de tournesol rouge qu'on introduisait dans sa masse passait au bleu parce qu'il y avait de l'ammoniaque. La moelle mise dans l'alcool à la température de 30°, n'était qu'en partie dissoute, et la solution n'agissait point sur le tournesol tant qu'elle n'avait pas perdu d'ammoniaque par l'action de la chaleur.

957. L'eau bouillante n'enlevait à la moelle que des traces d'un extrait roux, légèrement acide,

LIV. IV, CHAP. IV.

salé, qui contenait du chlorure de sodium, et, à ce qu'il m'a paru de l'hydrochlorate d'ammoniaque, mais sans glycérine; pendant l'ébullition, il s'était dégagé de l'ammoniaque et des traces d'acide hydrosulfurique.

958. 100 parties de moelle supposée sèche ont donné à l'analyse 66 parties de savon calcaire et magnésien dont la partie acide était fusible à 42°, 9 parties de savon ammoniacal, et enfin 25 parties d'une matière grasse non acide fusible à 37°; mais je ferai observer que la moelle n'était point homogène, car des portions ont donné 0,50 de leur masse de savon, et d'autres 0,20 seulement.

ARTICLE II.

Gras de bélier, formé au milieu d'une eau stagnante qui contenait du sulfate et du carbonate de chaux.

959. Il était blanc et couvert en quelques parties de sous-carbonate de chaux qui faisait une vive effervescence avec l'acide hydrochlorique. Il y avait dans ce gras des portions qui étaient entièrement formées de savon calcaire, tandis que d'autres offraient un mélange de savon calcaire mêlé d'adipocire libre.

Savon calcaire. 960. Il n'a cédé à l'alcool bouillant que du savon calcaire.

961. Traité par l'acide hydrochlorique faible, il lui a cédé de la chaux et des traces de peroxyde de

GRAS DES CADAVRES.

fer; des fibres musculaires ont été séparées, et enfin une adipocire presque blanche, fusible à 44°, d'une odeur âcre, désagréable, a surnagé sur le liquide.

962. Cette adipocire était entièrement acide, car elle s'est dissoute instantanément dans l'eau de potasse faible et chaude; et, séparée ensuite de l'alcali, elle avait le même poids et le même degré de fusibilité qu'avant d'y avoir été unie : elle n'avait perdu que des traces d'acide hircique et d'une matière jaune amère.

963. Cette adipocire unie à l'eau de potasse très faible, a été convertie en matière nacrée dont l'acide était fusible à 57°, et en oléate dont l'acide était peu coloré.

964. Au moyen de l'alcool, on a réduit cette matière en adipocire libre, fusible à 54°, et en savon dont l'adipocire était fusible à 46°. Ces deux adipocires étaient l'une à l'autre :: 1 : 3. J'ai tout lieu de penser que ces adipocires contenaient de l'acide stéarique, outre les acides margarique et oléique; cependant je ne l'ai pas reconnu par l'expérience.

in a siste tol, man al ab

Savon calcaire mêlé d'adipocire libre.

LIVRE V.

INTRODUCTION.

965. Les chimistes de l'école de Stahl, qui croyaient que l'acide qu'on obtient des huiles distillées était un de leurs principes constituants, l'ont regardé assez généralement comme la cause de l'union des huiles avec les alcalis. Plus tard, M. Berthollet a fait dépendre cette union de l'affinité de l'huile elle-même pour les alcalis ; il a considéré avec raison les savons comme des composés dans lesquels les bases salifiables sont neutralisées par des matières grasses dont l'action est analogue à celle des acides. M. OErsted a professé la même opinion. Enfin quelques chimistes ont avancé, sans s'appuyer d'ailleurs sur aucun fait positif, que l'huile ne pouvait se saponifier qu'autant qu'elle absorbe de l'oxygène. Tel était l'état de la science lorsque j'ai commencé à travailler sur les corps gras. Je vais m'occuper dans ce livre d'expliquer le changement de composition que beaucoup de corps gras éprouvent de la part des alcalis, changement qui constitue la saponification. Je considérerai cette opération sous deux points de vue généraux : 1° par rapport aux corps gras; 2° par rapport aux bases salifiables.

LIV. V, PREMIÈRE PARTIE, SAPONIFICATION. 321

PREMIÈRE PARTIE.

DE LA SAPONIFICATION CONSIDÉRÉE PAR RAPPORT AUX CORPS GRAS.

966. Avant de faire usage des faits qui sont exposés dans les livres précédents, et qui doivent servir de base à une théorie de la saponification, il est nécessaire d'examiner, 1° si dans cette opération il se produit de l'acide acétique, 2° s'il se forme de l'acide carbonique, 3° si le contact de l'oxygène libre est nécessaire pour qu'elle s'effectue.

finnte, comporte juit 100° de graie

CHAPITRE PREMIER.

§ I^{er}. Y a-t-il production d'acide acétique dans la saponification ?

967. Sachant que la potasse à l'alcool contient souvent de l'acide acétique, j'ai opéré la saponification de 190^s de graisse de porc par la potasse à la chaux : le savon a été décomposé par l'acide tartarique; le liquide aqueux qui en est provenu a été distillé. Le produit ayant été neutralisé par la baryte, n'a donné que 0^s,01 d'acétate sec, quantité si petite qu'on peut la négliger, quelle qu'en soit l'origine¹. Ayant saponifié la même quantité de graisse par la potasse à l'alcool, le savon a donné 0^s,15 d'acétate de baryte. Cette quantité, comparée aux 190^s de graisse, est encore bien petite, et, comparée au centigramme

'Il pourrait se faire que l'acide que je regarde ici comme de l'acétique lui fût analogue, seulement par la volatilité et l'odeur, et qu'il appartînt au groupe des acides gras volatils que j'ai fait connaître dans le livre II. Dans ce cas, il devrait son origine à une huile analogue à la butirine, à la phocénine qui existerait dans la graisse de porc. IL NE S'Y PRODUIT PAS D'ACIDE ACÉTIQUE. 323 obtenu du savon formé avec la potasse à la chaux, prouve que la potasse à l'alcool peut introduire de l'acide acétique dans les produits d'une saponification.

§ II. Y a-t-il production d'acide carbonique dans la saponification?

968. Pour résoudre cette question, j'ai pris une cloche de om,03 de diamètre et de om,3 de hauteur ; je l'ai renversée, et j'y ai mis du mercure chaud à 28° jusqu'à ce qu'il restât un espace suffisant pour contenii exactement 168,5 de graisse fondue. Après que cette substance a été introduite dans la cloche, j'ai fermé celle-ci avec un obturateur de verre, et je l'ai renversée sur la cuve à mercure. Ensuite j'ai fait dissoudre 218 de potasse à l'alcool dans 66^s d'eau; j'ai pris deux volumes égaux de cette solution, j'en ai fait passer un dans la cloche, et l'autre dans une seconde cloche qui était remplie de mercure; j'ai exposé la première devant la porte d'un fourneau allumé pendant trente heures; j'agitais de temps en temps les matières: j'ai observé qu'il se dégageait des bulles de gaz qui se rassemblaient dans la partie supérieure du vaisseau. Lorsque la saponification a été achevée, j'ai introduit dans la cloche qui contenait la potasse pure une mesure d'acide hydrochlorique concentré, qui était un peu plus

324 LIV. V, CHAP. I. SAPONIFICATION.

que suffisante pour neutraliser l'alcali : il s'est dégagé 30° de gaz acide carbonique. Ayant ainsi reconnu la quantité de cet acide contenue dans la potasse qui avait servi à la saponification, j'ai fait passer l'eau-mère du savon dans une cloche plus grande que celle qui le contenait, parce que je craignais que celle-ci ne fût trop petite pour recevoir tout l'acide carbonique qui pouvait avoir été produit. Cela étant fait, j'ai décomposé le savon par une mesure d'acide hydrochlorique égale à celle qui avait été employée dans l'expérience précédente. La décomposition a été très longue à s'opérer, à cause du peu de contact de l'acide avec le savon. Enfin, quand elle a été achevée, on en a réuni les produits à l'eau-mère, on a séparé le produit gazeux qui s'était dégagé, et on l'a analysé par la potasse. Il était formé de 31cc de gaz acide carbonique, et de 5°°,57 d'un gaz qui avait les propriétés de l'azote ; car il était impropre à la combustion, non inflammable, et insoluble dans l'eau et la potasse. Je crois qu'on peut conclure de cette expérience qu'il ne se produit pas de quantité notable d'acide carbonique dans la saponification de la graisse de porc.

969. Les graisses d'homme, de jaguar, de bœuf et de mouton m'ont donné le même résultat : on peut s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant.

IL NE S'Y PRODUIT PAS D'ACIDE CARBON. 325

	il contenait	Al. qui n'a pas servià la sap. il contenait
205 de graisse d'homme.	quant. a d'acide carboniq.	quant. a d'ac. carb. + 5cc.
de jaguar.	quant. a d'acide carboniq.	quant. a d'acide carboniq.
20 ^g de graisse } de bœuf.	quant. a d'ac. car. + 5 ^{cc} .	quant. a d'acide carboniq.
205 de graisse de mouton.	quant. a d'acide. carboniq.	quant. a d'ac. c. + 4cc,5.

Alcali qui a comi à l

970. La première colonne renferme la quantité et le nom de la graisse qui a été saponifiée; la seconde et la troisième colonnes indiquent s'il y a eu une différence entre le volume d'acide carbonique qu'on a obtenu de la quantité d'alcali qui a servi à saponifier la graisse, et le volume d'acide carbonique obtenu d'une autre quantité d'alcali qui n'a pas servi à la saponification, et qui était égale à la première; quand il y a eu une différence, le gaz carbonique en excès est indiqué en centimètres cubiques.

971. Le beurre et l'huile de poisson se sont saponifiés sans produire d'acide carbonique.

972. 3⁸,10 de cétine ont été fondus dans une cloche de verre; quand la cétine a été figée, on a rempli la cloche de mercure, on l'a renversée dans un bain de ce métal, et on y a introduit une forte solution de potasse qui contenait environ 5⁸ d'alcali, et qui avait été soumise à une longue ébullition

326 LIV. V, CHAP. I. SAPONIFICATION.

pour la priver d'air. Un volume égal de cette solution a été mis de côté ; la cétine a été chauffée tous les jours pendant un mois; au bout de ce temps, la saponification paraissait complète, et il ne s'était dégagé aucune quantité sensible de gaz. On a fait passer de l'acide hydrochlorique dans la cloche; après l'entière décomposition du savon, on a obtenu un volume d'acide carbonique qui, ramené à la sécheresse extrême, à la température de o et à la pression de 0^m,760, occupait 30^{cc}. Le volume de potasse égal à celui qui avait servi à la saponification ayant été sursaturé par la même quantité d'acide hydrochlorique, a donné 21cc de gaz acide carbonique; conséquemment il y avait un excès de 9 ce de ce gaz, pesant 08,0178 dans la potasse qui avait saponifié la cétine. Conséquemment 100 parties de cétine auraient donné 0,57 de partie d'acide carbonique; je regarde cette quantité comme étant trop petite pour être prise en considération.

§ III. Le gaz oxygène est-il nécessaire à la saponification?

973. Quoique cette question soit presque complètement résolue par les recherches précédentes, cependant je crois devoir rapporter l'expérience suivante, qui a été faite avec beaucoup de soin. En prenant les précautions indiquées plus haut, j'ai mis

ELLE S'OPÈRE DANS LE VIDE.

dans une cloche de 3 décilitres de capacité, contenant déjà du mercure, 50^s de graisse qui avait été tenue pendant quelque temps en fusion : j'ai renversé la cloche dans un bain de mercure; j'ai fait bouillir ensuite 250^s d'eau; quand il y en a eu environ 1008 de vaporisés, j'ai laissé le reste se refroidir sur le mercure sans le contact de l'air. J'ai fait dissoudre 30⁸ de potasse à l'alcool, et j'ai fait passer la solution dans la cloche qui contenait la graisse ; les matières ont été exposées entre deux fourneaux allumés pendant trois jours. La graisse est devenue d'abord opaque et gélatineuse; elle ressemblait à de l'huile congelée. La masse gélatineuse a augmenté peu à peu, et en même temps elle a perdu de son opacité. Pendant l'acte de la combinaison, il ne s'est dégagé que quelques bulles de gaz. Quand l'opération a paru achevée, on a abandonné les matières à elles-mêmes. Au bout de quinze jours, il s'était formé des cristaux étoilés dans la masse gélatineuse; le nombre en a augmenté peu à peu dans une proportion si grande, que le savon semblait en être entièrement formé : ces cristaux étaient du margarate et du stéarate de potasse. Après trois mois, on a fait chauffer la masse savonneuse, et on en a fait passer les deux tiers dans une cloche de 4 décilitres pleine de mercure. On a décomposé ensuite les deux portions de savon par l'acide hydrochlorique, et on a réuni les gaz qui sont provenus de la décom-

328 LIV. V, CHAP. I. SAPONIFICATION.

position du savon. Ces derniers, privés de leur acide carbonique, ont été réduits à 3cc,80 de gaz azote. Il suit de cette expérience, 1° que la saponification a lieu sans le contact du gaz oxygène; 2° que le margarate et le stéarate de potasse peuvent se séparer spontanément du savon sans le concours d'autres corps que ceux qui ont servi à la saponification : la seule condition nécessaire pour que cette séparation ait lieu, c'est qu'on ait employé assez d'eau pour rendre le savon gélatineux, et diminuer par là l'affinité de l'oléate de potasse pour le margarate et le stéarate de potasse; 3° que le gaz azote qui se dégage lorsque la potasse réagit sur la graisse paraît accidentel, puisque, dans l'expérience que je viens de rapporter, où l'on a pris plus de précautions pour expulser tout l'air des corps mis en contact que dans l'expérience (972), on a obtenu une quantité de gaz qui était bien loin d'être proportionnelle à la quantité obtenue dans celle-ci.

974. De ce que j'ai dit qu'il y a eu un peu d'air présent dans les opérations que je viens de décrire, et que l'azote de cet air paraissait avoir été séparé de l'oxygène, on en pourrait conclure que ce dernier principe est nécessaire pour que la saponification se fasse. Mais est-il vraisemblable qu'une si petite quantité d'oxygène ait quelque influence? et les deux expériences ayant donné des savons également bien faits, ne serait-il pas absurde de croire

ELLE S'OPÈRE DANS LE VIDE.

que deux quantités très différentes d'oxygène eussent produit le même résultat? Je pense que l'oxygène qui a été absorbé s'est porté sur une fraction de graisse, ainsi qu'on l'observe lorsque les corps gras rancissent dans une atmosphère qui ne contient pas assez d'oxygène pour que toute leur masse devienne rance.

and inside all suites and an inside all suites in the standing

notion's record antime on one of received a series of

elementa ; pipar, auna l'iadhance alcahno, la c

souther d'arrichne, sans qu'il so stante, aucunt

A DE DALLA REST ZECTAL

CHAPITRE II.

VUES GÉNÉRALES SUR LA SAPONIFICATION.

975. Rapprochons les faits qui doivent servir de base à l'étude de la saponification, envisagée théoriquement, et qui se trouvent épars dans le chapitre et les livres précédents; coordonnons-les avec de nouveaux faits, afin d'en déduire des conséquences propres à reconnaître ce qui se passe dans l'action des alcalis sur les corps gras en général.

976. La cétine, les espèces de corps gras comprises dans le 5° et le 6° genre, ainsi que les graisses qui en sont formées, ne sont pas susceptibles de s'unir immédiatement avec la potasse. Pour que cette union ait lieu, il est nécessaire qu'elles éprouvent quelque changement dans l'équilibre de leurs éléments; ainsi, sous l'influence alcaline, la cétine est changée en éthal et en acides gras fixes; la stéarine et l'oléine sont converties en glycérine, en acides gras fixes; la butirine, la phocénine, l'hircine, le sont en glycérine, en acides gras fixes, et en un ou plusieurs acides volatils ; et il est remarquable que ces conversions s'opèrent sans qu'il y ait absorption d'oxygène, sans qu'il se sépare aucune

VUES SUR LA SAPONIFICATION.

portion d'un des éléments des corps gras; de sorte que ces éléments se retrouvent en entier dans les produits de la saponification. Nous verrons dans le chapitre suivant que l'analyse élémentaire des espèces de corps gras du 4° et du 5° genre, comparée avec celle des produits de leur saponification, est toutà-fait conforme à cette manière de voir.

977. Le changement que les corps gras éprouvent pendant la saponification dans l'équilibre de leurs éléments étant déterminé par l'action d'un alcali, les corps qui se manifestent après la saponification, ou quelques uns au moins, doivent avoir plus ou moins d'affinité pour les bases salifiables; et l'acidité n'étant que cette affinité portée à un certain degré d'énergie, on aperçoit sur-le-champ la possibilité que ces corps, ou quelques uns au moins, possèdent les caractères des acides. Dès lors, la manifestation des acides stéarique, margarique et oléique, et celle des acides gras volatils, après la saponification, se conçoit sans peine, ainsi que la proportionnalité qui existe entre la quantité d'alcali qui opère la saponification et la quantité des corps gras qui est saponifiée; proportionnalité qui est démontrée par les expériences rapportées dans le chapitre v de ce livre.

978. Il est évident que les corps gras les plus disposés à se saponifier doivent être ceux dont les éléments sont en des proportions telles qu'ils peuvent en totalité constituer des composés doués de

LIV. V, CHAP. II.

l'acidité; c'est ce qui a lieu pour les stéarines, l'oléine, la phocénine, la butirine, dont les $\frac{92}{100}$ de la masse au moins constituent des acides, tandis que le reste de la masse constitue la glycérine. Il est encore évident que la cétine, dont les $\frac{2}{5}$ de la masse environ constituent l'éthal qui n'est pas acide, doit être plus difficile à saponifier que les substances précitées¹.

¹ Une cause qui peut avoir encore de l'influence sur ce résultat, c'est que l'éthal restant interposé dans la masse que l'on saponifie oppose un obstacle mécanique au contact de la potasse avec les particules de cétine qui ne sont pas encore saponifiées.

apres in settomede stion, at contract same perme, musi

Ar any lost est rie weeks we

SAPONIFICATION DES GRAISSES.

CHAPITRE III.

DE LA SAPONIFICATION.

979. Dans ce chapitre, je m'attacherai à déterminer quels sont les changements qui arrivent aux corps gras saponifiables dans la proportion de leurs éléments, lorsqu'ils se transforment par le contact des alcalis, 1° en acides gras, 2° en glycérine ou en éthal.

PREMIÈRE SECTION.

mannan

DE LA SAPONIFICATION DES GRAISSES DE MOUTON, DE PORC ET D'HOMME.

§ I^{er}. Analyse élémentaire comparée des graisses de mouton, de porc et d'homme.

980. La graisse de mouton qui a servi à mes expériences était incolore, inodore, sans action sur les couleurs végétales; 5^s n'ont pas laissé une quantité appréciable de cendre; un thermomètre qu'on y plongeait après l'avoir fondue descendait à 40°,5, et remontait à 42° lorsque la congélation avait lieu.

981. La graisse de porc était absolument incolore, elle n'avait qu'une odeur extrêmement légère, elle ne changeait pas les couleurs végétales ; 5⁶ n'ont pas laissé de résidu sensible ; un thermomètre qu'on y plongeait après l'avoir fondue descendait à 29° quand elle commençait à se figer, et remontait à 31°.

982. La graisse humaine était colorée en jaune, inodore, sans action sur les couleurs végétales; 5⁸ n'ont pas laissé 0⁸,001 de cendre jaunâtre; à 17° elle commençait à déposer de la stéarine.

	poids. volume.	-
Graisse de mouton.	Oxygène 9,304.100 1 Carbone 78,996.849,50.11,10.1 Hydrogène 11,700.125,75.20,18.1,	,82
Graisse de porc.	Oxygène 9,756 . 100,00 1 Carbone 79,098 . 810,80 10,59 . 1 Hydrogène 11,146 . 114,30 18,34 . 1,	,73
Graisse d'homme.	Oxygène 9,584 . 100, 1 Carbone 79,000 . 824,29 10,77 . 1, Hydrogène 11,416 . 119,11 19,11 . 1,	

Conséquences. 983. Les graisses de porc et d'homme contiennent à peu près les mêmes proportions d'éléments ; la graisse de mouton contient plus de carbone et d'hydrogène.

SAPONIFICATION DES GRAISSES. 335

§ II. Analyses élémentaires comparées des produits de la saponification des graisses de mouton, de porc et d'homme.

984. 100 parties ' de chaque sorte de graisse ont été saponifiées par la potasse. Les savons ont été décomposés par l'acide phosphorique faible; on a obtenu des acides gras hydratés et des liquides aqueux tenant en dissolution de la glycérine, du surphosphate et du phosphate de potasse; on a fait évaporer à siccité au bain-marie les liquides aqueux ; les résidus ont été traités par l'alcool froid. Les liqueurs alcooliques ont été concentrées au bain-marie, et les résidus ont été exposés au vide sec pendant 120 heures, comparativement avec o⁸,5 de glycérine d'huile d'olive qui avait été amenée au même degré de densité que les autres glycérines, et dont la composition avait été préalablement déterminée. On a ensuite incinéré les glycérines, et on a soustrait la matière inorganique fixe qu'elles contenaient.

Graisse de mouton 100 de porc 100 d'homme 100 ont donné Acides hydratés. 96,50 . . . 95,90 96,18 Glycérine. 8,00 8,82 9,66 104,50 104,72 105,84

¹ On opérait sur 5⁸ de graisse : toutes les fois que les matières ont été exposées à la chaleur, elles l'ont été au bainmarie.

LIV. V, CHAP. III.

Conséquences. 985. La somme des poids de la glycérine et des acides hydratés de chaque sorte de graisse est plus grande que le poids de la graisse soumise à l'action de l'alcali.

986. Puisque la saponification s'opère dans le vide (973), et sans qu'il y ait dégagement d'aucun gaz, il faut qu'il y ait eu de l'eau fixée dans les produits de la saponification. Cette eau peut avoir été fixée dans deux circonstances : d'abord pendant l'action de l'alcali, ensuite lorsque les acides ont été séparés de la potasse au moyen de l'acide phosphorique. Je remarquerai que l'augmentation de poids est certainement plus grande que celle qui résulte de l'expérience, car les opérations assez multipliées au moyen desquelles la glycérine a été séparée des acides hydratés n'ont pu être pratiquées sans perte; et d'un autre côté, lorsqu'on a séché la glycérine et les acides hydratés par l'action de la chaleur, on en a indubitablement volatilisé, toutes les deux étant susceptibles de s'évaporer, surtout quand on les chauffe au milieu de l'atmosphère ; ajoutez à ces pertes celle qui a dù résulter de la réaction de l'oxygène de l'air sur le carbone et l'hydrogène de ces mêmes matières.

Analyse élémentaire des graisses acidifiées hydratées, telles qu'on les obtient séparées de la potasse au moyen de l'acide phosphorique.

987.	poids.	volume.	
Garbone	. 10,500 . 100 . . 77,528 . 738,36 . 11,972 . 114,02	0.65 . 1	Graisse aci- difiée de mouton fusi- ble à 52°.
Carbone	· 10,692 · 100 · · · · 77,594 · 725,72 · · · 11,714 · 109,56 · ·	9.48 . 1	Graisse aci- difiée de porc, fusible de 42 à 43°.
Garbone	· 11,056 · 100 · · · · 77,466 · 700,66 · · · 11,478 · 103,81 · ·	1	Graisse d'homme, congelée en parties à 31°.

Les graisses acidifiées contiennent, à poids égal, plus d'oxygène et d'hydrogène que leurs graisses respectives non saponifiées.

988. Si l'on chauffe les graisses acidifiées avec du massicot, il se dégage une quantité d'eau, que j'ai trouvée la même pour chaque sorte de graisse; c'est ce qui résulte des expériences suivantes;

100 de graisse acidif. hydratée de mouton, ont donné Oxyg. . 3,245 de porc, d'homme, formée Wydr. . 0,405

989. D'après ce résultat, et la composition élé-

Conséquen-

LIV. V, CHAP. III.

mentaire des graisses acidifiées hydratées, les graisses acidifiées anhydres, sont formées,

Tableau comparatif de la composition élémentaire des graisses acidifiées anhydres.

-		· poids. volume.	
			-
Graisse	Oxygène	7,529 . 100 1	
acidifiée de mouton.	Carbone	80,465 . 1068,80 13,97 . 1	
Hydrogène	12,006 . 159,47 25,59 . 1,8	3	
Graisse	Oxygène	7,729 . 100 1	
acidifiée de porc. Carbone.		80,533 . 1041,96 13,61 . 1	
	Hydrogène	11,738 . 151,90 24,38 . 1,	79
Graisse	Oxygène	8,106. 100 1	
acidifiée	Carbone	80,400 . 991,85 12,96 . 1	
d'homme.	Hydrogène	. 11,494 . 141,79 22,75 . 1,	75

Conséquences. 990. Dans les graisses acidifiées à l'état anhydre, ou telles qu'elles sont quand on les a unies au massicot à une température élevée, le carbone est à l'hydrogène, à très peu près, dans le même rapport que dans les graisses naturelles, mais l'oxygène s'y trouve dans une moindre proportion.

Analyse de la glycérine.

991. De la glycérine provenant de l'action de la litharge sur l'huile d'olive pure a été passée à l'acide hydrosulfurique, puis concentrée au bain-

SAPONIFICATION DES GRAISSES. 330

marie. Dans cet état elle n'était presque pas colorée; elle avait une saveur douce très franche; elle n'était point acide. 1^s chauffé dans un creuset de platine n'a pas laissé 0^s,001 de cendre alcaline. Sa densité à la température de 17[°] était de 1,252; c'est dans cet état qu'elle a été analysée : on l'a trouvée formée de

		· en poi	ds.	en vol.
Oxygène		53,278	100 .	
Carbone		37,666	70,70	 0,92
Hydrogène.	• •	9,056	16,99	

992. 25⁵ de glycérine exposés au vide sec, à la température de 15 à 20° avaient perdu après

5.	1											
21	heur	es .	•	•	1.	•	•	•	•	•	•	os,705 d'eau
120	,		•	•	•		•					1,025
216			•	•				•				1,200
1	mois			•								1,420
1	mois	et d	de	mi		•	•					1,450
2	mois		• •			•						1,500
2	mois	et	de	mi								idem '.

993. Dans cet état, la glycérine avait une densité de 1,27, à la température de 10°, et, d'après

¹Par une exposition de 116 heures au vide sec seulement, o^g,500 de glycérine d'une densité de 1,252 ont été amenés au même degré de dessiccation que les 25^g, c'est-à-dire, que cette glycérine avait une densité de 1,27.

LIV. V, CHAP. III.

l'analyse précédente, elle devait être formée de

	er	n poid	ls.		en vol.		
alig als assure	~	~	-		~~		
Oxygène	47.944		51,004		100		1
Carbone						•	1,02
Hydrogène .	8,390		8,925	•	17,50	•	2,81

ou

Carbone	• •		•	 40,071
Hydrogène				
Oxygène Hydrogène	}eau	. .		. 57,372

994. Voyons maintenant si les éléments des produits de la saponification de chaque sorte de graisses correspondent, en quantité, aux éléments des graisses d'où proviennent ces produits.

SAPONIFICATION DES GRAISSES.

341

PREMIER TABLEAU.

995. Saponification de la graisse de mouton.

Graisse de mouton formée de. . $\begin{cases} Oxyg... 9.304 \\ Carb... 78,996 \\ Hydr... 11,700 \end{cases}$ 100 p. de cette graisse ont donné. $\begin{cases} Acid. hyd. ... 96,5 \\ Glycérine... 8,0 \end{cases}$ *A.* 96,5 d'acid. hyd. sont formés. $\begin{cases} Oxyg... 10,132 \\ Carb... 74,815 \\ ou \end{cases}$

B. 8,0 de glycérine sont formés. $\begin{cases} Carb....74,815 \text{ ou} \\ Hyd....11,553 \\ 96,500 \\ Garb....3,206 \text{ ou} \\ \dots ...3,206 \end{cases}$

(Hyd. . . 0,714 (.... 0,205 Eau. . 4,589

En faisant la somme de ces produits et en les comparant aux éléments de la graisse naturelle, on a les résultats suivants :

 Galas de Clifferme dere les produits yare, de la signaleution en le 	Graisse de mouton.	Différence dans les produits de la saponitication en
Oxygène des acides secs	11,081 9,304	+ 1,777
Carbone des acides secs	78,020 78,996	- 0,976 mod aD
Hydrogène des acides secs 11,162 de la glycérine 0,714	11,876 11,700	+ 0,176
	i toto	modul rear.

100,977 100,000

LIV. V, CHAP. III.

DEUXIÈME TABLEAU.

996. Saponification de la graisse de porc.

Graisse de porc formée de {Oxyg 9,756 Carb 79,098 Hydr 11,146	Ocaține de gouve in-the de.
100 p. de cette graisse ont donné. { Acid. hyd 95,9 Glycérine 8,82	
and and act inter the	(Eau. 3,500 {Oxyg. 3,111 Hydr. 0,389
A. 95,9 d'acid. hyd. sont formés. {Oxyg 10,253 Garb 74,413 ou Hydr 11,254	$\begin{cases} \dots & 7,142 \\ \dots & 74,413 \\ \dots & 10,845 \end{cases}$

95,900

95,900

B. 8,82 de princ. doux sont formés. $\begin{cases} Oxyg... & 4,499 \\ Carb... & 3,534 \\ Hyd... & 0,787 \end{cases} \begin{pmatrix} \dots & 3,534 \\ \dots & 0,225 \\ Eau \\ \dots & 5,061 \end{cases}$

En faisant la somme de ces produits et en les comparant aux éléments de la graisse naturelle, on a

Contraction (DLE arrive dans improduine		Graisse de Di pore.	fférence dans les produits de la saponification en
Oxygène des acides secs de la glycérine	7,142 11,641 4,499 5	9,756	+ 1,885
Carbone des acides secs	4,413 5,534 77,947 · ·	79,098	- 1,151
Hydrogène des acides secs 10 de la glycérine 0	0,845 } 11,632	11,146	+ 0,476
	101,220	100,000	

SAPONIFICATION DES GRAISSES.

TROISIÈME TABLEAU.

997. Saponification de la graisse d'homme.

a station in a spinish	a section of the			
aisse d'homme formée de	Carb Hydr	79,000		
p. de cette graisse ont donné	and a start of the second			g ab de la o
96, 18 d'acid. hyd. sont formés	Carb Hydr	74.507 ou		3,510 {Oxyg 3,12 Hydr 0,39 7,513 74,507 10,650
		96,180		96,180
9,66 de glycérine sont formés.	Oxyg Carb Hydr	4,927 3,871 ou 0,862		3,871 0,247 5,542
faisant la somme de ces de la g	produits o graisse nat	et en les urelle, o	compar on a	ant aux éléments
and the second second second			Graisse d'homme.	Différence dans les produits de la saponification en
gène des acides secs de la glycérine	· 7,513	2,440	9,584	+ 2,856
bone des acides secs de la glycérine	· 74,507 } ;	78,378	79,000	- 0,622
lrogène des acides secs de la glycérine	· 10,651 }	11,513	11,416	+ 0,097
	. 10	02,331	100,000	easen 140116

LIV. V, CHAP. III.

Résultats et conséquences.

998. 1° On ne retrouve pas dans les produits de la saponification tout le carbone des graisses naturelles. Les différences sont, pour la graisse de mouton, de 0,976 de partie; pour la graisse de porc, de 1,151; et pour la graisse d'homme, de 0,622.

Ce résultat peut être attribué à deux causes; 1° à l'imperfection de mes analyses; 2° aux pertes que j'ai faites en graisses acides et en glycérine dans les expériences que j'ai faites pour déterminer la proportion des produits de la saponification (984). Mais, d'après le degré de précision de mes analyses, et ce que j'ai dit (986), je crois que la seconde cause a plus d'influence que la première.

2° Il y a eu de l'eau fixée et dans les acides hydratés et dans la glycérine.

Mais l'eau qui constitue les acides à l'état d'hydrate pouvant s'être unie à ces acides au moment où ils ont été séparés de la potasse, et non pas pendant la saponification, je ferai abstraction de cette quantité d'eau, comme pouvant n'être pas essentielle à l'acte même de la saponification, afin de ne considérer que les acides à l'état anhydre.

3° Les 92,978 parties de graisse acide anhydre de mouton, les 92,400 parties de graisse acide anhydre de porc, et les 92,670 parties de graisse acide

SAPONIFICATION DES GRAISSES. 345

anhydre d'homme, contiennent moins d'oxygène et d'hydrogène que les 100 parties de graisse d'où elles proviennent'.

Quoique je reconnaisse que, dans la détermination de la proportion des produits de la saponification, j'ai perdu une certaine quantité de ces produits (986), cependant ces pertes ne sont point assez grandes pour qu'on puisse leur attribuer tout ce qui manque d'oxygène et d'hydrogène aux graisses acides anhydres pour égaler les quantités d'oxygène et d'hydrogène des graisses naturelles; en conséquence, je n'hésite pas à conclure que de l'oxygène et de l'hydrogène des graisses ont concouru avec du carbone de ces mêmes graisses à produire la glycérine.

Si l'on calcule pour les graisses acides anhydres de mouton et d'homme dans quel rapport se trouvent l'oxygène et l'hydrogène qui leur manquent pour égaler les quantités d'oxygène et d'hydrogène

Oxygène de la graisse naturelle. acide	mouton, deporc, d'homme. 9,504 · · 9,756 · · 9,584 7,001 · · 7,142 · · 7,513
différence	2,303 2,614 2,071

Hydrogène de la graisse naturelle. 11,700 . . 11,146 . . 11,416 acide. . . 11,162 . . 10,845 . . 10,650 différence. . . 0,538 . . 0,301 . . 0,766 des graisses naturelles d'où elles proviennent, on trouve que l'oxygène est insuffisant pour convertir tout l'hydrogène en eau; de sorte qu'il a dû passer dans la glycérine une quantité d'oxygène et d'hydrogène, représentée par de l'eau-de l'hydrogène: résultat qui est d'accord avec l'analyse de la glycérine '.

Si l'on fait le même calcul sur l'oxygène et l'hydrogène qui manquent à la graisse acide anhydre de porc pour que les quantités de ces éléments égalent celles où ils sont dans la graisse naturelle, on trouve que l'oxygène est à l'hydrogène dans une proportion un peu plus forte que dans l'eau. Ce résultat, qui n'est pas d'accord avec le précédent, me paraît tenir aux erreurs des expériences ².

4° La glycérine d'une densité de 1,27 est formée et des éléments qui proviennent de la graisse et d'une quantité d'eau ou de ces éléments qui proviennent du liquide alcalin où s'opère la saponification.

' On a pour la graisse

	c	le	mouto	n,	d'homme.				
Eau				2,591					2,330
Hydrogène			•	0,250			• •		0,507

³ On a pour la graisse de porc,

Eau										2,937
Oxygène				•					•	0,003

SAPONIFICATION DES GRAISSES. 347

999. En définitive, dans la saponification la graisse se divise en deux portions très inégales.

A, rune, au moins égale aux $\frac{9}{700}$ du poids de la graisse, est formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène. Ces deux derniers sont entre eux dans un rapport peu différent de celui où ils se trouvent dans la graisse ; mais leur proportion relativement à l'oxygène est plus forte que dans cette dernière.

B, l'autre portion, également formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, fixe de l'eau pour constituer la glycérine d'une densité de 1,27.

DEUXIÈME SECTION.

DE LA SAPONIFICATION DE LA CÉTINE.

1000. La cétine est formée de

			en poids.			en vol.
						n
Oxygène.			5,478			1
Carbone.						
Hydrogène						

1001. 100 parties de cétine traitées par l'eau de potasse ont donné

1° Acid. gras hyd. fus. à 45°.	60,96	Id.	anhydres.	58,735
Ethal	40,64		1.1.1.1	40,640
nalyser et tes poids de ce	101,60		al-mins	99,375
			0.0*	

LIV. V, CHAP. III.

2° 0,90 de partie d'un liquide syrupeux qui n'était nullement sucré et qui était formé d'une très petite quantité de matière organique colorée.

1002. Les acides gras hydratés ont donné à l'analyse,

			en poids.							en vol.
191997 (JAL 71	000			and a	-					
Oxygène	11,888	•	100		7,247	•	•	•	•	1
Carbone	76,290	•	641,7	•	46,507	•	•	•		8,38
Hydrogène.	11,822	•	99,44	•	7,206	•	•	•	•	15,96
					60,960					

1003. Ces acides perdant, pour 100 parties, 3,65 parties d'eau, quand on les chauffe avec le massicot, il s'ensuit qu'à l'état anhydre ils sont composés de

		en vol.					
		~~					
Oxygène	8,97	100	5,268			•	1
Carbone	79,18	882,8	46,507				11,54
Hydrogène.	11,85	132,1	6,960				21,20
			58,735				

1004. L'éthal est formé de

	en poids.	en vol.
		~~~
Oxygène	6,2883 2,556	. 1
Carbone	79,7660 32,417	. 16,60
Hydrogène	13,9452 5,667	35,54
	40,640	

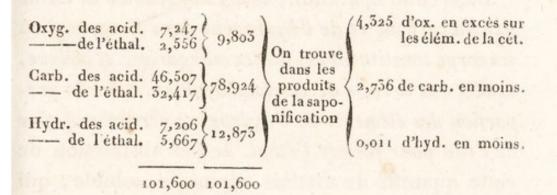
1005. La composition des acides gras et celle de l'éthal étant établies par l'analyse, et les poids de ces

SAPONIFICATION DE LA CÉTINE. 349 deux matières obtenues d'un poids donné de cétine étant connus, examinons si ces déterminations s'accordent avec la composition de la cétine, et voyons si on peut expliquer ce qui se passe dans la saponification de cette dernière.

1006. D'après les résultats précédents, il est visible,

1° Que le poids des matières obtenues de la cétine saponifiée excède celui de la cétine, lors même qu'on néglige les 0,90 de matière soluble dans l'eau;

2° Que si l'on fait la somme des éléments des acides hydratés et de ceux de l'éthal,



5° Que si l'on fait la sommé des éléments des acides à l'état anhydre et de ceux de l'éthal,

$$\begin{array}{c} \underbrace{\text{Oxyg. des acid. 5,268}}_{\text{del'éthal. 2,556}} & 7,8_{24} \\ \hline \text{Carb. des acid. 46,507}_{\text{del'éthal. 52,417}} & 78,9_{24} \\ \hline \text{Hydr. des acid. 6,960}_{\text{del'éthal. 5,667}} & 12,6_{27} \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{On trouve} \\ \text{dans les} \\ \text{produits} \\ \text{de l'éthal. 5,667} \\ \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{On trouve} \\ \text{dans les} \\ \text{produits} \\ \text{de la saponification} \\ 0,255 \text{ d'hydr. en moins.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O,255 d'hydr. en moins.} \\ \text{O,255 d'hydr. en moins.} \\ \end{array} \\ \end{array}$$

4° Que si l'on se rappelle que la saponification se fait dans le vide sans dégagement de gaz, on admettra nécessairement qu'il y a fixation d'eau dans les produits de la saponification de la cétine.

5° Que l'oxygène contenu dans les acides supposés anhydres, moins 0,209, est égal à celui de la cétine d'où ils proviennent.

6° Que l'éthal est représenté par les éléments de l'eau, plus les éléments de l'hydrogène percarburé.

1007. De ces faits tirons quelques conséquences pour nous représenter ce qui se passe dans la saponification de la cétine.

Dans cette opération, tout l'oxygène de la cétine fixe du carbone et de l'hydrogène dans le rapport où ces corps constituent des acides margarique et oléique, tandis que le reste de ces combustibles, dans la proportion des éléments de l'hydrogène percarburé, fixe de l'eau pour former l'éthal. Je fais abstraction de cette quantité de matière organique soluble, qui ne s'élève pas à  $\frac{1}{100}$  du poids de la cétine, parce que la production de cette matière me paraît accidentelle plutôt qu'essentielle à l'opération.

1008. Dans le tableau suivant je présente ce qui paraît se passer dans la saponification de la cétine, en admettant :

1° Mon analyse de la cétine ;

2° Mon analyse des acides anhydres;

3° Que tout l'oxygène de la cétine se retrouve dans les acides secs;

SAPONIFICATION DE LA CÉTINE. 351

4° Que 96,35 parties de ces acides fixent 3,65 parties d'eau pour devenir hydratés;

5° Que l'éthal est représenté par 100 d'hydrogène percarburé et 7,61 d'eau ;

6° Qu'il ne se produit que de l'éthal et des acides gras fixes dans la saponification de la cétine.

ALC: NO CONTRACTOR

#### LIV. IV, CHAP. III.

#### TABLEAU.

### 1009. Saponification de la cétine.

Acides sees content tout l'oxyg. de 100 de cét.  $\begin{cases} Oxyg. 5,478 \\ Carb. 48,560 \\ Hydr. 7,236 \end{cases}$ 

61,074 qui fixent 2,313 d'eau

Acides hydr. cont. tout l'oxyg. de 100 de cétine . . . 63,387

Éthal provenant de 100 de cétine. . . . 41,672 100 de cétine donnent donc

											63, 387
Ethal .	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	41,672
										-	105,059

L'expérience a donné

Acides hyd Ethal						
					1	01,600
Différence.	•					3,459

La différence est due aux pertes des analyses, à la production de la matière soluble, et peut-être à un peu d'eau et d'acide carbonique produits par la réaction de l'oxygène atmosphérique.

### CONSIDÉRATIONS SUR LA CHOLESTÉRINE. 353

### TROISIÈME SECTION.

CONSIDÉRATIONS SUR LA CAUSE QUI S'OPPOSE A CE QUE LA CHOLESTÉRINE SE SAPONIFIE.

1010. Deux choses concourent essentiellement à la saponification : l'influence d'un alcali, et la nature d'un corps gras tel que ses éléments puissent entrer dans la composition de nouvelles substances dont une au moins, possédant une grande affinité pour les alcalis, soit dans une proportion qui semble devoir être au moins la moitié du poids du corps gras. D'après cela, et la composition de la cholestérine ', il est facile de concevoir pourquoi cette substance n'est pas saponifiable; en effet, si l'on concentre tout l'oxygène sur 14 volumes de carbone et 27 d'hydrogène pour constituer de l'acide stéarique, il restera 22,77 volumes de carbone et 36 volumes d'hydrogène. Or, comme ce reste est considérable, et que le carbone et l'hydrogène qui le constituent ne paraissent pas être dans un rapport

Elle est formée en volume

Oxygène														1
Garbone	•	•	•	•										36,77
Hydrogène	•	•		•	•	•	•	•	•		•	•		63,03
														23

### LIV. V, CHAP. III.

convenable pour former avec l'eau un composé quelconque, on voit pourquoi la cholestérine ne donne pas d'acide stéarique quand on l'expose au contact d'un alcali.

A la suponcietteri : indistante d'a

device attreast moins la motife da poiste du corpitation

A THE ME AND A DESCRIPTION OF A DESCRIPR

DE LA SAP. RELAT. A LA NAT. DES BASES. 355

# SECONDE PARTIE.

DE LA SAPONIFICATION CONSIDÉRÉE PAR RAPPORT AUX BASES SALIFIABLES.

# CHAPITRE IV.

DE L'ACTION DE PLUSIEURS BASES SALIFIABLES SUR LA GRAISSE DE PORC.

1011. La graisse qui a servi aux opérations suivantes avait toutes les propriétés que nous avons reconnues à la graisse de porc : un thermomètre qu'on y plongeait après l'avoir fondue à 40°, descendait à 29°, et remontait à 31° quand on l'agitait.

dimense demi-transparente

§ Ier. Action de la soude sur la graisse.

1012. 25^s de graisse ont été saponifiés par 15^s de soude à l'alcool. La saponification faite, on a décomposé le savon par l'acide hydrochlorique : on a obtenu 23^s,95 de graisse saponifiée. La graisse saponifiée, fondue à 50°, se troublait beaucoup à 41°, mais elle restait fluide jusqu'à 39°,37; elle se congelait alors par l'agitation, et le thermomètre montait à 39°,60. Cette graisse ayant été traitée

#### 356 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

par l'alcool a donné de l'acide margarique uni à de l'acide stéarique.

1013. Pour analyser le savon de graisse de porc à base de soude, j'ai saponifié 100^s de graisse par 60^s de soude à l'alcool dissous dans 100^s d'eau; j'ai obtenu un savon assez dur, et une eau-mère qui contenait de la glycérine et un atome de principe colorant roux.

1014. Le savon mis dans 26 litres d'eau a été exposé à une température de 25°; il s'est gonflé peu à peu et s'est converti en une gelée assez consistante qui était nacrée. J'ai fait chauffer les matières jusqu'à faire bouillir l'eau; tout a été dissous. Une matière gélatineuse demi-transparente s'est séparée de la liqueur par le refroidissement; elle ne s'est pas déposée au fond du vase, comme le fait la matière nacrée du savon de potasse. Au bout d'un mois, lorsqu'il m'a semblé qu'il ne se séparait plus de matière gélatineuse, j'ai versé la liqueur sur un filtre, après l'avoir mêlée avec de l'eau. La matière gélatineuse restée sur le papier s'est réduite par la dessiccation en pellicules d'un blanc jaunâtre, demi-transparentes, qui étaient formées de bistéarate et de bimargarate de soude mêlé d'une quantité notable de stéarate, de margarate et d'oléate de soude neutres. En les faisant redissoudre dans de l'eau de soude très étendue et chaude, on a obtenu par le refroidissement du bistéarate et du bimargarate de soude nacrés :

### RELAT. A LA NAT. DES BASES.

il est resté dans la liqueur de l'oléate de soude. 1015. La liqueur filtrée a été évaporée, puis étendue d'eau, et abandonnée à elle-même. Il s'est fait un nouveau dépôt qui ne différait du premier qu'en ce qu'il avait un aspect plus nacré : on a filtré, on a fait concentrer la liqueur; on y a mis assez d'acide tartarique pour neutraliser la plus grande partie de l'alcali devenu libre par la séparation du dépôt. On a abandonné la liqueur à ellemême pendant un mois environ, et on en a séparé un nouveau dépôt. Quand elle a cessé de se troubler on l'a décomposée par l'acide tartarique; on a obtenu un acide oléique qui se congelait à 6°, et qui, conservé pendant plusieurs jours dans un petit flacon bouché, à la température de 10°, déposait de l'acide margarique.

1016. Il suit de ces expériences que la soude saponifie la graisse de la même manière que la potasse, ou, en d'autres termes, qu'elle lui fait éprouver les mêmes changements de composition.

# § II. Saponification de la graisse par la baryte.

1017. On a fait fondre parties égales de graisse et de baryte hydratée; lorsque le mélange a été bien fait, on a ajouté six parties d'eau, et on a fait bouillir pendant douze heures: on remplaçait l'eau à mesure qu'elle se vaporisait. Enfin, lorsque la graisse a paru saponifiée, c'est-à-dire lorsqu'elle se durcissait quand on la mettait dans l'eau froide, et

### 358 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

qu'elle exigeait la température de l'eau bouillante pour être ductile, on l'a séparée du liquide aqueux.

1018. On a fait passer dans ce liquide un courant de gaz acide carbonique pour en précipiter la baryte libre qu'il contenait. On l'a filtré et on l'a fait évaporer : il a déposé un peu de carbonate de baryte, qu'on en a séparé. Le résidu de l'évaporation était légèrement coloré en jaune; il était alcalin au papier de tournesol rougi par un acide; il avait une saveur amère et douceâtre qui m'a fait soupconner que la glycérine qui pouvait s'y trouver était combinée à la baryte. Ce résidu traité par l'alcool a cédé à ce liquide une combinaison de baryte et de glycérine qui a été décomposée par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter la baryte. La glycérine obtenue par ce moyen était presque incolore, et avait une saveur douce et très agréable. Quant à la partie du résidu insoluble dans l'alcool, c'était un mélange de la même combinaison et de sels qui existaient dans la baryte dont j'avais fait usage. Je pense que si l'on pouvait parfaitement dessécher la combinaison de glycérine et de baryte, elle serait insoluble dans l'alcool.

1019. Le savon de baryte a été décomposé par l'acide hydrochlorique. La graisse qu'on en a obtenue se fondait entre le 39°,5 et le 40°,5; elle était jaune, cristallisait en aiguilles, était soluble en totalité dans moins de son poids d'alcool bouillant. La

#### RELAT. A LA NAT. DES BASES.

dissolution donnait par le refroidissement des cristaux d'acides stéarique et margarique retenant de l'acide oléique. La graisse saponifiée se combinait avec la plus grande facilité à la potasse dissoute dans beaucoup d'eau.

1020. Il suit de ces faits que la graisse saponifiée par la baryte était absolument semblable à celle qui l'avait été par la potasse et la soude.

# § III. Saponification par la strontiane.

1021. Cette saponification présente les mêmes phénomènes et les mêmes résultats que la précédente : je n'en parlerai donc pas en particulier.

# § IV. Saponification par la chaux.

1022. On a saponifié de la graisse par son poids d'hydrate de chaux délayé dans six parties d'eau; la combinaison s'est faite avec assez de facilité. Le liquide aqueux a donné une glycérine presque incolore, et quelques flocons jaunes; la glycérine était combinée à la chaux. L'acide sulfurique, versé dans le liquide aqueux concentré, en a dégagé une odeur de cassis qui n'avait rien d'acétique, ce qui prouve bien qu'il ne se produit pas d'acide acétique dans la saponification (967).

1023. Le savon calcaire ayant été décomposé par l'acide hydrochlorique a donné une graisse

### 360 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

blanche cristallisable en aiguilles, qui, ayant été fondue à 50°, a commencé à se troubler assez abondamment à 41°; elle s'est figée à 39°,37: par l'agitation le thermomètre qui y était plongé est remonté à 39°,60. Cette graisse ayant été traitée par l'alcool, a donné des cristaux d'acides stéarique et margarique, et s'est comportée d'ailleurs comme la graisse saponifiée dont j'ai parlé plus haut.

# § V. Action de la magnésie sur la graisse de porc.

1024. Une pâte de graisse de porc et de magnésie calcinée, faite à parties égales, abandonnée à l'air pendant deux ans, ne s'est pas convertie en savon, et, ce qui m'a paru remarquable, c'est que cette graisse séparée de la magnésie n'était pas rance. Cela m'a conduit à rechercher à quel point l'emploi de la magnésie serait utile pour la conservation des corps gras et de quelques autres substances alimentaires; mais n'ayant pas encore terminé cette recherche, je ne puis en donner le résultat.

1205. La magnésie hydratée, chauffée avec son poids de graisse fusible à 28°, au milieu de l'eau, s'y unit de manière à ne pouvoir en être séparée, lors même qu'on élève la température des matières à 100°. L'eau, après 24 heures d'ébullition, ne con-

#### RELAT. A LA NAT. DES BASES.

tient pas sensiblement de glycérine en dissolution, et si on prend une portion de la matière solide, et qu'on en sépare la graisse au moyen de l'acide hydrochlorique, on voit que cette substance n'a éprouvé aucune altération sensible. Mais si l'on continue d'exposer la magnésie et la graisse à la chaleur pendant un temps suffisant, il arrive une époque où la saponification s'opère. Alors on trouve dans l'eau au sein de laquelle elle s'est faite une glycérine orangée qui a une saveur amère, parce qu'elle est unie à de l'acide oléique et à un principe colorant; ces trois corps sont combinés à de la magnésie. En traitant le savon par l'acide hydrochlorique, on sépare la matière grasse. Dans une expérience que j'ai faite, il n'y a eu que les 0,36 du poids de la graisse saponifiés ; mais ayant séparé les 0,64 qui ne l'avaient point été, je suis parvenu, après deux traitements par la magnésie, à les saponifier complétement. La graisse acidifiée provenant des trois traitements était fusible à 38°; elle était dissoute par l'eau de potasse faible, et cette dissolution après avoir été bouillie pendant cinq heures, décomposée par l'acide hydrochlorique, donnait une quantité de graisse dont le poids ne différait que de 0,02 de celui de la graisse qui avait été dissoute, et dont la fusibilité était de 38°. Cette substance était formée d'acides stéarique, margarique et oléique.

1026. Si, dans un premier travail, je n'ai pas

### 362 LIV. V. CHAP. IV. SAPONIFICATION

saponifié la graisse par la magnésie, cela tenait à ce que le traitement n'avait pas été suffisamment prolongé. Ayant opéré au milieu de l'air, j'ignore si celui-ci n'a pas exercé quelque influence.

# § VI. Action de l'ammoniaque sur la graisse de porc.

1027. De la graisse de porc très divisée a été mise dans de l'eau qu'on a saturée ensuite d'ammoniaque; après 14 mois de contact, la graisse avait pris un aspect un peu nacré. Elle était en flocons. On a filtré.

Examen de la liqueur.

1028. Cette liqueur n'étant pas transparente, a été filtrée jusqu'à ce qu'elle le fût devenue; elle a été ensuite évaporée. Elle a laissé une matière jaune amère et légèrement astringente et acide, qui m'a paru formée de glycérine, d'acide oléique, d'un principe colorant orangé, et d'une trace d'un acide soluble dans l'eau.

Examen de la graisse. 1029. Elle avait l'aspect nacré. Lorsqu'on y plongeait un thermomètre après l'avoir fondue, on voyait qu'elle prenait de la consistance à  $37^{\circ}$ , mais qu'elle ne se solidifiait complètement qu'à 28°. En la traitant par deux fois son poids d'alcool à 0.821, filtrant la liqueur refroidie, puis faisant évaporer la dissolution, on obtenait une graisse jaunâtre, acide, représentant  $\frac{1}{13}$  environ de la graisse soumise à l'expérience. Cette graisse était presque entièrement

#### RELAT. A LA NAT. DES BASES.

saponifiée, car l'ayant reprise par l'alcool, on en a dissous la plus grande partie; et cette partie ayant été dissoute dans la potasse, puis isolée, s'est trouvée n'avoir presque pas diminué de poids ni changé de fusibilité.

1030. Je conclus de cette expérience que l'ammoniaque dissoute dans l'eau ne saponifie la graisse à la température ordinaire qu'avec beaucoup de difficulté.

# § VII. Action de l'alumine sur la graisse.

1031. J'ai réduit en poudre fine 15^s d'alumine gélatineuse qui avait été séchée au soleil; je l'ai fait chauffer avec 15^g de graisse exempte d'humidité. Les matières ont formé une espèce de pâte. Quand l'alumine a été parfaitement pénétrée de graisse, on y a ajouté de l'eau et on a fait bouillir pendant six heures; le lendemain on a fait bouillir pendant trois heures : la graisse a paru se séparer entièrement de l'alumine. On a fait bouillir de nouveau pendant trente heures : la graisse s'est séparée à la surface de la liqueur, et la plus grande partie de l'alumine s'est déposée au fond de la capsule. On a décanté la liqueur, et on l'a fait évaporer ; elle a laissé des traces de sels alcalins provenant de l'alumine qui n'avait pas été complètement lavée, mais elle n'a pas donné de glycérine.

1032. La graisse ayant été fondue à 40°, s'est figée

### 364 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

à 30°, quoiqu'elle contînt de l'alumine. On l'a traitée, ainsi que l'alumine qui s'était déposée, par l'acide hydrochlorique; on a obtenu une graisse qui était encore fluide à 29°, par conséquent l'alumine n'avait pas changé sensiblement la fusibilité de la graisse. La graisse a été traitée par quatre fois son poids d'alcool bouillant, il n'y en a eu que très peu de dissoute; le résidu était encore fluide à 28°. L'alcool a déposé des globules huileux par le refroidissement. La liqueur, filtrée et évaporée, a laissé quelques gouttelettes d'huile jaune qui rougissaient légèrement le tournesol, sans avoir les caractères d'une graisse saponifiée ; car elle n'était qu'un peu plus soluble dans l'alcool bouillant que la graisse ordinaire, et ne se saponifiait pas mieux que celle-ci.

1033. On peut conclure de ces faits que l'alumine ne saponifie pas la graisse de porc, au moins dans les circonstances où j'ai opéré.

### § VIII. Saponification par l'oxyde de zinc.

1034. J'ai fait chauffer dans l'eau bouillante 15⁶ de graisse avec 10⁶ d'oxyde de zinc préparé par la combustion; il en est résulté un savon presque fluide à la température de 100[°]. L'eau décantée de dessus le savon a laissé, après avoir été évaporée, un résidu roux, légèrement acide au papier de tournesol, ayant une saveur douce, amère et astringente. RELAT. A LA NAT. DES BASES.

J'ai cru qu'il contenait un sel de zinc : en conséquence j'y ai recherché la présence des acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique, mais je n'ai obtenu que des atomes d'acide acétique, et d'un principe qui avait l'odeur du cassis. J'ai pris une autre quantité du résidu, je l'ai délayée dans l'eau hydrosulfurée ; il s'est séparé un peu de matière jaune huileuse et amère, ainsi que de l'hydrosulfate de zinc. L'eau évaporée a donné une glycérine dont la saveur, quoique assez douce, était encore amère et désagréable. J'ai essayé de communiquer la même saveur à la glycérine pure en la faisant bouillir avec l'oxyde de zinc, mais je n'y ai pas réussi; de sorte que je ne sais à quoi attribuer la saveur désagréable de la glycérine formée pendant la saponification de la graisse par l'oxyde de zinc.

1035. Pour séparer la graisse de tout l'oxyde de zinc qui y était uni, il a fallu faire bouillir le savon à plusieurs reprises avec l'acide hydrochlorique étendu d'eau. Après cette opération, la graisse était légèrement colorée en jaune ; fondue à 55°, elle se troublait à 45°; à 39°,5, elle était extrêmement trouble, mais elle ne se figeait complétement qu'à 35°. Elle paraissait soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant, et la liqueur déposait par le refroidissement des cristaux d'acides stéarique et margarique retenant de l'acide oléique.

dans l'opération que je viens de décrire, différait un

### 366 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

peu par sa fusibilité de celle qui l'avait été par la potasse. J'ai fait une seconde expérience, dans la vue de déterminer si cette différence était accidentelle : la graisse saponifiée qui en est résultée fondue à 55° s'est troublée à 40°,5; à 39°,5, elle était en grande partie figée, cependant elle était un peu molle; à 38°,5, elle était solide. Il est évident, d'après cette dernière expérience, que l'oxyde de zinc saponifie la graisse de la même manière que les alcalis.

# § IX. Action de l'oxyde de cuivre sur la graisse.

1037. Parties égales de graisse et d'oxyde de cuivre brun ont été tenues dans l'eau bouillante pendant trente-six heures : l'eau filtrée ne contenait ni glycérine ni oxyde de cuivre; elle n'a laissé après avoir été évaporée qu'une trace de matière rousse, huileuse, amère et acide. La graisse qui s'était figée à la surface de la liqueur était d'un noir verdâtre, à cause d'un peu d'oxyde qu'elle retenait ; elle se figeait à 26°, après avoir été fondue à 40°. Elle était peu soluble dans l'alcool bouillant; cependant la dissolution rougissait très légèrement la teinture de tournesol. L'eau versée dans la liqueur rougie faisait reparaître la couleur bleue. Cette propriété appartenait à un peu de graisse qui avait été altérée par l'action de l'air et de la chaleur. Quant à l'oxyde de cuivre, il s'était déposé, pour la plus grande partie,

### RELAT. A LA NAT. DES BASES.

au fond de la capsule où l'on avait opéré. La graisse traitée par l'acide hydrochlorique se fondait à 29° environ, et se comportait comme la graisse ordinaire.

1038. J'ai conclu de cette expérience que l'oxyde de cuivre brun ne saponifie pas la graisse.

# § X. Saponification par le massicot.

1039. Parties égales de graisse et de massicot ont été mises dans l'eau bouillante. Au bout de dix heures, la saponification a paru complète : le massicot avait perdu sa couleur jaune, il était devenu blanc ; la liqueur au milieu de laquelle la saponification s'était opérée était parfaitement incolore : elle a laissé, après avoir été concentrée, un sirop de glycérine qui n'était presque pas coloré, et quelques flocons fauves. Ce sirop n'était ni acide ni alcalin ; il a été mis dans une cloche de verre étroite avec de l'acide sulfurique qu'on venait d'étendre de son volume d'eau; il ne s'est pas dégagé de traces sensibles d'acide acétique ; il s'est produit une odeur analogue à celle qu'on observe lorsqu'on distille avec un acide l'eau-mère d'un savon de soude ou de potasse, et en même temps il s'est déposé un atome de sulfate de plomb.

1040. Le savon de massicot a été mis en digestion à une douce chaleur avec de l'acide nitrique très étendu d'eau. La graisse qui s'est séparée a été

### 368 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

fondue à  $50^{\circ}$ ; elle a commencé à se troubler à  $41^{\circ}$ , et s'est figée entre  $59^{\circ}$ ,5 et  $39^{\circ}$ ,75. Elle m'a présenté toutes les propriétés d'une graisse qui a été saponifiée par les alcalis. Elle s'est unie à l'oxyde de plomb sans le concours de l'eau et avec une grande facilité : séparée de cet oxyde par l'acide nitrique, on lui a trouvé toutes les propriétés qu'elle manifestait avant d'y avoir été unie ; par conséquent elle avait éprouvé dans sa première union avec le massicot (1039), tous les changements qu'elle était susceptible de recevoir de l'action de cette base.

# Résumé du chapitre IV.

1041. Il suit des expériences que je viens d'exposer :

Que la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb jaune, convertissent la graisse de porc en acides stéarique, margarique et oléique, et en glycérine, absolument comme le fait la potasse.

Que les produits de la saponification, quelle que soit la base qui l'ait opérée, sont entre eux dans la même proportion; car, dans toutes les saponifications, la graisse cède à l'eau la même quantité de matière, et la graisse saponifiée a toujours la même fusibilité.

1042. Puisque la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde de zinc et l'oxyde de plomb jaune forment

#### RELAT. A LA NAT. DES BASES.

369

avec les acides stéarique, margarique et oléique des combinaisons insolubles dans l'eau, il s'ensuit que l'action de ce liquide, comme dissolvant du savon, n'est pas nécessaire pour que la saponification ait lieu. Il est remarquable que les oxydes de zinc et de plomb, qui sont insolubles dans l'eau et qui donnent naissance à des composés qui y sont également insolubles, produisent les mêmes résultats que la potasse et la soude : cela prouve qu'ils ont une puissance alcaline très forte.

1043. L'opération de la saponification ainsi généralisée fait voir que la préparation des emplâtres par la litharge est une véritable saponification. L'oxyde de plomb ayant sur la graisse la même action que la potasse et la soude, il s'ensuit qu'à la rigueur on pourrait faire des emplâtres avec la graisse saponifiée extraite d'un savon alcalin; mais avant de le faire, on devrait rechercher si dans l'emplâtre qu'on voudrait imiter, il n'y aurait pas une proportion de graisse non acide, afin que s'il y en avait réellement, on ajoutât cette proportion de graisse non acide à la graisse saponifiée avant d'unir celle-ci à la litharge.

1044. Il est remarquable que la magnésie, dont les analogies avec les alcalis proprement dits sont d'ailleurs si frappantes, ne puisse convertir la graisse en savon qu'avec beaucoup plus de difficultés que les oxydes de plomb et de zinc, qui sont généralement regardés comme moins alcalins que

### 370 LIV. V, CHAP. IV. SAPONIFICATION

cette base salifiable. Mais si cette dernière ne saponifie la graisse qu'avec beaucoup de lenteur, elle présente, avant d'effectuer la saponification, le phénomène d'une base qui contracte avec un corps gras non acide une union telle, que l'espèce de composé qui en résulte est homogène et que la graisse ne peut en être isolée lorsqu'on l'expose dans l'eau bouillante, quoique dans cette circonstance deux causes tendent à séparer les substances, 1° leur différence de densité, 2° la faculté qu'a la magnésie à l'état de pureté d'imbiber l'eau : on se rappelle sans doute que la graisse se sépare de l'alumine, quand on met le mélange de ces corps dans l'eau bouillante (1051).

1045. On voit par ce qui précède que les bases salifiables ont trois manières de se comporter avec la graisse.

1° Elles convertissent cette substance en glycérine et en acides stéarique, margarique et oléique; telles sont la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, les oxydes de plomb et de zinc, la magnésie et l'ammoniaque : ces deux dernières n'agissent qu'à la longue.

2° Elles contractent une union, ou plutôt une adhésion avec la graisse sans lui faire éprouver aucune altération; telle est la manière dont agit la magnésie avant qu'elle opère la saponification.

3° Elles ne contractent pas d'union sensible, c'est le cas des bases qui, ayant été préalablement

# RELAT. A LA NAT. DES BASES. 371 mélangées avec la graisse, s'en séparent lorsqu'on met le mélange dans l'eau bouillante.

1046. Je pense que dans plusieurs circonstances les alcalis solubles peuvent exercer sur les corps gras non acides une action qui ne va pas jusqu'à les dénaturer, soit que le contact ne soit pas assez prolongé, soit que les alcalis soient affaiblis par une trop grande quantité d'eau. Il me semble que c'est par une affinité de ce genre que les alcalis et les sous-carbonates alcalins solubles, enlèvent des taches produites par des graisses qui ne sont pas acides.

1047. Lorsqu'on s'occupera de classer les bases salifiables d'après l'intensité de leurs propriétés alcalines, il faudra tenir compte de leur énergie saponifiante, car cette faculté n'est essentiellement que la force alcaline.

1. Data offering and in asso of the news of the second

tand billing bier paint hannet. hig Studies

methods where the line of the first

A. It pas le fournessi : ( 16 sequenisit en metio

372 LIV. V, CHAP. V. DE LA SAPONIFICATION

CHAPITRE V.

DE LA QUANTITÉ DE GRAISSE QU'UN POIDS DONNÉ DE POTASSE PEUT SAPONIFIER.

1048. Pour rendre moins incomplètes les expériences relatives à l'action des bases salifiables sur la graisse, il restait à reconnaître quelle est la quantité de graisse qu'un poids donné d'alcali peut saponifier.

Première expérience. 1049. 20⁶ de graisse de porc, qui se seraient réduits par une saponification parfaite à 19⁶,115 d'acides gras hydratés, ont été tenus pendant cinquante heures au moins avec de l'eau bouillante, dans laquelle il y avait 3⁶,315 de potasse pure; conséquemment la graisse saponifiée qui pouvait se produire était à l'alcali dans le rapport de 100 à 18. On a obtenu une masse gélatineuse demi-transparente, parfaitement homogène, entièrement soluble dans l'alcool bouillant : cette solution ne rougissait pas le tournesol ; elle se prenait en gelée par le refroidissement. La masse savonneuse était pareillement soluble en totalité dans l'eau bouillante, la solution n'était que très légèrement opaRELAT. A LA PROP. DE LA BASE QUI L'OPÈRE. 573 line; concentrée elle se prenait en gelée par le refroidissement; étendue d'eau, elle déposait beaucoup de matière nacrée.

1050. Il suit évidemment de cette expérience que l'on peut saponifier un poids donné de graisse en n'employant que la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser les acides stéarique, margarique et oléique que cette graisse peut donner. Un léger excès d'alcali est nécessaire toutes les fois qu'on veut obtenir un savon aussi dur que possible; car l'eau non alcalisée agit sur le savon comme dissolvant, tandis qu'elle ne peut le dissoudre si elle contient une certaine proportion d'alcali. Le sel marin agit à la manière de la potasse; mais je ne pense pas que son action sur l'eau soit assez forte pour enlever autant de ce liquide au savon que le font la potasse et son sous-carbonate.

1051. J'ai fait bouillir pendant plus de soixante heures 20⁵ de graisse dans une eau qui contenait 1⁸,657 de potasse pure : par conséquent la graisse saponifiée qui pouvait être produite était à la potasse réelle :: 100:9. On ne remplaçait l'eau qui se vaporisait que quand la matière était presque à siccité. On a obtenu une masse homogène qui avait les propriétés suivantes : elle était presque entièrement soluble dans l'alcool bouillant ; la solution n'avait aucune action sur le tournesol ; elle se troublait abondamment par le refroidissement. On l'a fait bouillir dans 5 décilitres d'eau ; il s'est séparé une

Deuxième expérience.

# 374 LIV. V, CHAP. V. DE LA SAPONIFICATION

matière grasse fluide à la surface de la liqueur. On a jeté les matières sur un filtre ; le liquide filtré a été concentré : il tenait, 1° de la glycérine ; 2° un véritable savon alcalin, qui a déposé de la matière nacrée, formée de bistéarate et de bimargarate de potasse.

Examen de la matière filtre.

1052. Cette matière était blanche : elle a été restée sur le bouillie dans 3 décilitres d'eau; il s'est fait une émulsion épaisse, et une matière grasse blanche, en partie fluide, s'est rassemblée à la surface de la liqueur.

A. Matière grasse blanche.

1053. Elle ne tachait pas le papier aussi facilement que la graisse ordinaire. L'ayant traitée par l'alcool, je me suis convaincu qu'elle était formée de graisse non altérée, d'une petite quantité de bistéarate, de bimargarate et de sur-oléate de potasse, il y avait en outre une trace d'un principe verdâtre.

B. Emulsion épaisse.

1054. Elle a été jetée sur un filtre ; la liqueur filtrée était légèrement laiteuse, et contenait un peu de savon alcalin ; la matière restée sur le filtre était blanche, opaque; chauffée dans une capsule, elle a perdu de l'eau, s'est fondue en un liquide oléagineux, jaune et transparent ; dans cet état elle a été traitée, à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant. Après cinq ou six lavages, il est resté une matière peu soluble dans l'alcool, qui avait les propriétés principales de la graisse non saponifiée. J'ai obtenu du premier lavage refroidi un dépôt pulvérulent

# RELAT. A LA PROP. DE LA BASE QUI L'OPÈRE. 375

de nature grasse : il était moins fusible que la graisse, cristallisait en aiguilles, n'était pas très soluble dans l'alcool, ne rougissait pas le tournesol. Je ne sais à quel corps rapporter cette substance, l'analyse immédiate de la graisse pure et celle de la graisse saponifiée ne m'ayant jamais rien offert d'analogue. Le premier lavage filtré a été réuni aux autres lavages. Ceux-ci ont donné, par la concentration et le refroidissement, une quantité notable de bistéarate et de bimargarate de potasse. Ils retenaient en dissolution, 1° une graisse fusible à 25° environ, qui paraissait avoir été saponifiée, car elle rougissait fortement le tournesol, et était très soluble dans l'alcool : elle ne laissait qu'une quantité très petite de potasse par l'incinération ; 2° un peu de savon alcalin soluble dans l'eau; 3º des atomes de graisse non altérée; 4° des atomes de bistéarate et de bimargarate de potasse.

1055. Il est évident que dans l'expérience précédente la potasse n'avait saponifié que la quantité de graisse qu'elle peut convertir en savon neutre ; car il est vraisemblable que les sur-savons trouvés dans la matière insoluble dans l'eau, s'étaient séparés du savon par l'action de ce liquide sur le savon neutre. La seconde expérience m'a mis à même d'observer que la graisse non saponifiée peut former, avec du sur-savon et du savon alcalin, sinon un composé chimique, au moins un mélange très intime qui forme une émulsion avec l'eau, et qui

## 576 LIV. V, CHAP. V. SAPONIFICATION

n'a pas la propriété de tacher les étoffes. C'est une émulsion de ce genre qui se produit dans les dégraissages où les corps gras qu'on sépare des étoffes ne sont pas saponifiés.

Barden Brie Serie

OPÉRÉE PAR LES CARB. DE POTASSE. 377

# CHAPITRE VI.

LA SPAONIFICATION PEUT-ELLE ÊTRE OPÉRÉE PAR LES CARBONATES DE POTASSE ET PAR LE SOUS-CARBO-NATE D'AMMONIAQUE ?

1056. Après avoir considéré la saponification par rapport à la nature des bases salifiables et à la quantité de graisse qu'un poids donné d'alcali peut saponifier, il est intéressant de déterminer si la force alcaline balancée par une force acide faible, telle que celle de l'acide carbonique, conserve encore assez d'énergie pour développer la force acide dans la graisse soumise à son contact.

## § I^{er}. Action du carbonate de potasse sur la graisse de porc.

1057. On a pris 30^s de graisse de porc fusible à 27°; on les a fait digérer et bouillir dans une eau qui contenait 60^s de carbonate cristallisé : la plus grande partie de la graisse a été saponifiée ; le savon a été étendu dans une grande quantité d'eau chaude; la graisse non saponifiée s'est rassemblée à la surface du liquide, où elle a été recueillie. On l'a trai-

# 378 LIV. V, CHAP. VI. SAPONIFICATION

tée de nouveau avec 30^s de carbonate de potasse cristallisé ; à l'exception d'un gramme, elle a été saponifiée. On a séparé ce gramme, et enfin on l'a saponifié en le traitant avec 2^s de carbonate.

1058. Les dissolutions de savon ont été réunies; elles étaient limpides. On les a fait concentrer; il ne s'est pas manifesté de gouttes huileuses à la surface du liquide. A un certain degré de concentration, le savon a été précipité de l'eau par l'action de l'alcali carbonaté; on a jeté les matières refroidies sur un filtre. Il est passé un liquide qui a fait une vive effervescence avec l'acide tartarique, qui n'a pas donné sensiblement de matière grasse, par conséquent tout le savon était resté sur le filtre. La liqueur saturée par l'acide tartarique a été évaporée à siccité; le résidu a cédé à l'alcool beaucoup de glycérine; le savon a été enlevé de dessus le filtre. On l'a divisée en deux portions.

Première portion.

1059. D'abord on en a séparé en la pressant entre des papiers joseph tout ce qu'il était possible d'en séparer d'eau-mère par ce moyen. On l'a dissoute dans l'eau bouillante, puis on en a versé la solution dans un excès de nitrate de baryte. Le précipité, recueilli et séché, a donné à l'analyse de la graisse acidifiée fusible à 36°, et de la baryte. Il ne contenait pas de quantité notable d'acide carbonique; *le savon produit par le carbonate de potasse ne diffère donc pas d'un savon ordinaire; en conséquence dans l'opération que je viens de décrire, l'acide*  OPÉRÉE PAR LES CARB. DE POTASSE. 379 carbonique a été chassé de la portion de potasse qui s'est unie à la graisse acidifiée.

1060. Elle a été dissoute en totalité par l'eau bouillante ; la dissolution abandonnée à ellemême a donné, 1° un dépôt nacré formé de bistéarate et de bimargarate de potasse, 2° de l'oléate de potasse.

1061. Le carbonate de potasse bouilli dans l'eau se convertit en sous-carbonate, ainsi que je m'en suis assuré; la saponification est donc déterminée par ce sel, et non par du carbonate, puisqu'elle a été opérée dans l'eau bouillante. Il est très probable que c'est l'excès de potasse du sous-carbonate qui détermine la saponification, et qu'au moment où celle-ci a lieu, l'acide carbonique, qui était uni à la portion d'alcali qui devient base du savon, se retranche sur une portion de sous-carbonate pour produire du carbonate, si la température permet à cette combinaison de se former; ou, si la température ne le permet pas, cet acide carbonique se dégage à l'état gazeux.

1062. Ayant mis de la graisse de porc avec du sous-carbonate de potasse qui avait été préalablement rougi dans un creuset de platine, puis dissous dans un peu d'eau bouillante, j'ai observé que la saponification se produisait, sans le contact de l'air, dans une cloche qui reposait sur le mercure et qui était placée entre deux fourneaux allumés; j'ai vu aussi qu'il n'y avait un dégagement d'acide carDeuxième portion.

### 380 LIV. V, CHAP. VI. SAPONIFICATION

bonique qu'après la formation d'une grande quantité de savon, et lorsque les matières étaient exposées à une température assez élevée pour décomposer le carbonate de potasse; et qu'en traitant de la graisse en excès par une forte solution de souscarbonate de potasse, on obtenait à la longue de beaux cristaux de carbonate, lesquels étaient faciles à séparer mécaniquement de la graisse non saponifiée et de la masse savonneuse.

# § II. Action du sous-carbonate d'ammoniaque sur la graisse de porc.

1063. 35⁶ de graisse de porc fusible à 27°, incorporés avec du sous-carbonate d'ammoniaque sublimé, ont été introduits dans un flacon bouché avec du liége. La matière occupait le tiers de la capacité du vaisseau. Le flacon a été abandonné dans un endroit de mon laboratoire où le soleil ne donne jamais, et où la température varie de o à 18°. On a ouvert le flacon. La surface de la graisse était jaune dans quelques endroits. On a traité la matière avec des quantités d'eau dont la somme pouvait équivaloir à deux litres. On a obtenu une émulsion blanche dans laquelle on apercevait beaucoup de paillettes nacrées semblables à celles du bistéarate de potasse.

1064. On a jeté sur un filtre  $\frac{1}{5}$  de l'émulsion ; le liquide filtré était très légèrement opalin. L'ayant

OPÉRÉE PAR LE SOUS-CARB. D'AMMON. 381 filtré de nouveau, on l'a obtenu parfaitement limpide. Dans cet état, il contenait, entre autres substances, un peu d'huile acide en dissolution. Cette filtration étant extrêmement longue, on a mis les quatre autres cinquièmes de l'émulsion dans un vase de verre allongé que l'on a chauffé au bainmarie. L'émulsion s'est partagée en trois couches liquides. La couche inférieure aqueuse était presque limpide; les deux autres couches étaient oléagineuses : la plus légère était d'un jaune citrin, la plus dense était d'un jaune orangé. Après qu'elles se furent figées, on a séparé la couche inférieure, on l'a filtrée, et on y a réuni ensuite le liquide filtré qui provenait du premier cinquième de l'émulsion. Je vais examiner ces liquides sous le nom de liquide aqueux; j'examinerai ensuite la partie grasse de l'émulsion, c'est-à-dire les deux couches supérieures de l'émulsion qui avait été chauffée.

#### ARTICLE Ier.

### Examen du liquide aqueux.

1065. Il était jaunâtre, très alcalin, il moussait par l'agitation. L'acide hydrochlorique en dégageait de l'acide carbonique, et le troublait très légèrement en en séparant un peu d'huile acide orangée.

1066. L'ayant mis sur le feu, il y a eu un dé-

### 382 LIV. V, CHAP. VI. SAPONIFICATION

gagement de carbonate d'ammoniaque, et des gouttes d'huile acide orangée se sont manifestées à la surface du liquide. Après l'évaporation de l'eau, on a obtenu un résidu syrupeux qui pesait près de 2⁸. Il était orangé, acide; sa saveur, d'abord légèrement douceâtre, devenait ensuite très amère et piquante. Il était très soluble dans l'alcool; l'eau froide en dissolvait 1⁶,6 d'une matière syrupeuse et séparait o⁸, 20 d'huile acide orangée.

A. Huile acide orangée. 1067. Cette huile était encore liquide à 3°; mais elle s'épaississait après avoir été exposée quelques jours à l'air. Elle était insoluble dans l'eau froide, et ne cédait à ce liquide bouillant que des traces de matière colorante. Elle était très soluble dans l'alcool : la solution rougissait la teinture de tournesol, et la liqueur rougie redevenait bleue par son mélange avec l'eau; elle était soluble dans l'eau de potasse très faible; la solution déposait de la matière nacrée et retenait de l'oléate et une matière colorante orangée. L'huile acide orangée était donc un composé d'acide oléique, d'acide margarique et d'un principe orangé.

B. Matière syrupeuse. 1068. Elle était jaune, sa saveur, quoique amère, l'était moins que celle du *résidu syrupeux*; elle était sensiblement plus douce. Elle était formée de glycérine, d'acide oléique, de principe orangé, d'ammoniaque et d'eau, et, à ce qu'il m'a semblé, de traces d'un acide qui forme avec la baryte un sel soluble dans l'eau, et insoluble dans l'alcool. OPÉRÉE PAR LE SOUS-CARB. D'AMMON. 383

Voici les expériences qui m'ont conduit à cette conclusion. Ayant versé un peu d'acide sulfurique dans la matière syrupeuse, il s'en est séparé un peu d'acide oléique et de principe orangé; on a filtré, on a fait bouillir la liqueur avec un excès d'eau de baryte; il s'est dégagé de l'ammoniaque; il s'est précipité de l'oléate et du principe orangé uni à de la baryte, et un peu de sulfate et de sous-carbonate de baryte. La liqueur filtrée a été évaporée à siccité, et le résidu a été traité par l'alcool; des flocons blancs, qui m'ont paru être un sel de baryte, en ont été séparés. L'alcool filtré a été évaporé ; le résidu a été repris par l'eau. Au moyen de l'acide sulfurique on a précipité de la liqueur, un peu de baryte et de principe orangé. La même liqueur évaporée ensuite a donné de la glycérine syrupeuse, peu colorée, dont la saveur n'était presque pas mêlée d'amertume; cette substance, traitée par l'acide nitrique, a produit beaucoup d'acide oxalique.

1069. Je me suis assuré que l'acide oléique uni au principe colorant orangé était la cause de l'amertume de la glycérine en prenant de ce même acide coloré, le dissolvant dans l'alcool, et le mêlant ensuite à de la glycérine d'huile d'olive. En faisant évaporer la solution, on a obtenu un résidu syrupeux dont la saveur, d'abord douce, devenait ensuite très amère et piquante, comme le résidu syrupeux (1066); et ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'eau froide en séparait de l'acide oléi-

### 384 LIV. V, CHAP. VI. SAPONIFICATION

que coloré. La combinaison de l'acide oléique et du principe colorant n'a pas ou que très peu de saveur à l'état de pureté, probablement parce qu'elle est insoluble dans la salive.

### ARTICLE II.

### Examen de la partie grasse de l'émulsion.

1070. Cette matière faisait émulsion avec l'eau, par la raison qu'une portion de sa masse était unie à l'ammoniaque. Elle paraissait se figer à 39°, mais à plusieurs degrés au-dessous de cette température elle était encore molle. L'acide hydrochlorique, en en séparant l'ammoniaque, lui enlevait la propriété de faire émulsion avec l'eau; toute l'action de ce liquide se bornait à blanchir la surface de la matière. Elle ne présentait qu'une seule couche après avoir été fondue, laquelle commençait à se figer à 43°, et conservait de la mollesse à quelques degrés au-dessous. Lorsqu'elle se figeait lentement et sans agitation, elle ne présentait point à sa surface les inégalités que présente la graisse de porc. Elle avait la couleur orangée de l'adipocire molle. Elle était très acide au tournesol.

1071. Le poids de cette matière, y compris celui de la portion de matière grasse restée sur le filtre, s'élevait à un peu plus de 32⁶, quoiqu'il y en eût eu de perdu.

1072. 100 parties de matière grasse ont été trai-

OPÉRÉE PAR LE SOUS-CARBON. D'AMMON. 585 tées par 750 parties d'alcool bouillant d'une densité de 0,835. On a laissé refroidir, puis on a décanté le liquide ainsi que la portion de matière grasse qui avait été dissoute et qui s'était précipitée par le refroidissement. Je vais examiner, A, la matière grasse dissoute dans l'alcool bouillant; B, la matière grasse indissoute dans l'alcool.

# A. Matière grasse dissoute dans l'alcool bouillant.

1073. Séparée de l'alcool, ellepesait 62,5 parties; elle était orangée, elle commençait à se figer à 36°, mais elle n'était dure qu'à 28°. Elle avait tous les caractères d'une graisse entièrement acidifiée, car elle rougissait fortement le tournesol; elle dégageait de l'eau quand on la chauffait avec le massicot, et elle formait avec la baryte un savon duquel l'alcool ne séparait pas sensiblement de matière grasse non acide. C'est ce que les expériences suivantes démontrent.

1074. Les 62,5 parties de cette matière ont été unies à l'hydrate de baryte. La masse savonneuse qui en est résultée a été soumise à l'action de l'alcool chaud.

1075. Cette matière n'était pas acide ; séparée de l'alcool, elle commençait à se figer à 53°. Elle était d'un jaune orangé. L'acide hydrochlorique en séparait de la baryte, et mettait en liberté 57,5 parties d'une graisse orangée acide, fusible

A. Matière dissoute par l'alcool chaud.

# 386 LIV. V, CHAP. VI. SAPONIFICATION

à 35°. Cette graisse, neutralisée de nouveau par la baryte, et traitée ensuite par l'alcool légèrement chaud, se divisait en deux combinaisons; l'une soluble, dont la graisse acide pesait 28,75 parties, était fusible à 30°; l'autre indissoute, dont la graisse acide pesait 8,75 parties, et était fusible à 36°,5. Les deux graisses acides se dissolvaient complètement dans la potasse faible.

B. Matière indissoute par l'alcool chaud. 1076. Privée de baryte, elle pesait 25 parties; elle était fusible à 37°,5. Elle cristallisait par le refroidissement, comme la graisse de porc saponifiée, en aiguilles entrelacées; elle était presque blanche.

1077. Ce qui prouve maintenant que toutes ces graisses acides étaient complètement acidifiées, c'est qu'après les avoir réunies, on en a mis 100 parties qui étaient fusibles à 33°,5 avec 70 parties de potasse dissoutes dans l'eau : on a tenu les matières sur le feu pendant huit heures, puis on a obtenu du savon décomposé par l'acide hydrochlorique, 98 parties de graisse acide, fusible à 33°, et un liquide aqueux, qui, ayant été évaporé, a laissé un résidu auquel l'alcool n'a enlevé que 3 parties de matière soluble, lesquelles ne contenaient pas sensiblement de glycérine, mais un peu de tartrate et d'oléate de potasse : l'acide de l'oléate pesait 0,1 de partie, ainsi qu'on s'en est convaincu en traitant ce résidu par l'acide acétique très faible, qui n'a pas dissous l'acide oléique.

# B. Matière indissoute dans l'alcool bouillant (1072).

1078. Elle pesait 37,5 parties; elle était blanche, fusible à 31°; mais au-dessous elle était encore molle. Elle était légèrement acide au tournesol. On l'a traitée par l'eau de baryte, puis par l'alcool bouillant.

1079. Cette matière pesait 25 parties; elle était fusible à 29° environ; elle contenait 5 parties de graisse acide, qu'on en a séparées en la traitant par l'acide hydrochlorique, puis par l'alcool chaud. Celui-ci a retenu la graisse acide et a laissé déposer une graisse que l'on a obtenue parfaitement exempte d'acide après plusieurs dissolutions dans l'alcool.

1080. Après avoir traité cette matière par l'acide hydrochlorique pour en séparer la baryte, on a dans l'alcool obtenu 12,5 parties de matière, à laquelle l'alcool a enlevé 1 partie de graisse acide. Quant à la graisse non-acide, elle a été réunie à la précédente et soumise ensuite à l'examen suivant.

1081. Cette matière était blanche; elle avait conservé l'odeur de la graisse de porc; elle était fusible à 31° '. Quand elle se figeait lentement et sans agitation, elle présentait à sa surface les mêmes

A. Matière dissoute par l'alcool.

B. Matiere bouillant.

Matière non-acide.

¹ Parce que dans le traitement alcoolique qu'on lui avait fait subir pour la purifier, on avait dissous proportionnellement plus d'oléine que de stéarine.

### 588 LIV. V, CHAP. VI. SAPONIFICATION

inégalités que montre la graisse de porc; elle n'était pas plus soluble dans l'alcool que cette graisse : la solution n'avait pas d'action sur le tournesol. Ayant traité 2^s,1 de graisse non-acide par la potasse, on a obtenu 1^s,954 d'acides oléique et margarique fusibles à 44°, et une glycérine sirupeuse qui pesait 0^s,265. Celle-ci était presque incolore, sa saveur était très douce et sans amertume sensible.

1082. Je n'oserais assurer que l'action de l'oxygène atmosphérique n'eût pas exercé quelque influence dans la saponification produite par le souscarbonate d'ammoniaque.

# § III. Action des sous-borates de potasse et de soude sur la graisse de porc.

1083. 30⁶ de sous-borate de potasse sec (qui préalablement avait été fondu, puis cristallisé) ont été exposés à la température de l'eau bouillante, avec de l'eau et 10⁶ de graisse de porc, pendant cinquante heures environ. On a séparé beaucoup de graisse qui n'avait point été altérée, et qui s'était figée à la surface de la liqueur pendant son refroidissement; on en a séparé encore, par la concentration; enfin on a obtenu une liqueur presque limpide, qui, ayant été mêlée à l'acide tartarique, a donné o^s, 2 environ d'une *matière grasse acide*, *fusible* à 34° environ, légèrement jaune, qui était véritablement saponifiée, et qui, ayant OPÉRÉE PAR LE SOUS-CARBON. D'AMMON. 389 été redissoute par un peu d'eau de potasse chaude, s'est réduite, par le refroidissement, en matière nacrée et en oléate de potasse.

1084. Le borax a donné le même résultat.

1085. Il suit de là que si les sous-borates de potasse et de soude peuvent opérer la saponification, ce n'est que très faiblement, parce que probablement l'acide borique, ne pouvant être ni précipité ni réduit en vapeur, s'oppose à l'énergie de la potasse et de la soude.

qui existent entre ces corps et cenz qui sunt con-

nus depuis dong-temps. Cos' capports protectont

que de mes recherches découlent alinsaturs course-

ening-enterprese

PREMICAL

quences importantes pour la chimie gene

pour quelques arts.

eutre et a scarate an re bene cals strat de sube et companie a can a contract 1087. Awint mon travail lescorpe grae n'étant connus que par une grande offationabilité time affinité pour l'est extrementen fable, quand elle n'est pas absolument mille ; en un mot ils al'étaient connus que par des propriétées tout-à-fait inentif stances, puisque res propriétées tout-à-fait inentif stances, puisque res propriétées tout-à-fait inentif

# ere redissoute par un peu d'em de potasse chaudes s'est rèdaite : p.IV rARVILat en matière merce et en oleate de potasse.

RÉSUMÉ ET CONSIDERATIONS GÉNÉRALES.

1085. Il suit de la què si les sous-borates de po-

tasse et de soude peuvent operer la sapopilication ;

1086. Je me propose deux objets dans ce livre : premièrement, celui de résumer les propriétés principales que les corps gras m'ont présentées ; en second lieu, celui d'établir plusieurs des rapports qui existent entre ces corps et ceux qui sont connus depuis long-temps. Ces rapports prouveront que de mes recherches découlent plusieurs conséquences importantes pour la chimie générale et pour quelques arts.

#### PREMIÈRE SECTION.

ETAT DE LA SCIENCE SUR LES CORPS GRAS AVANT 1813.

1087. Avant mon travail, les corps gras n'étaient connus que par une grande inflammabilité, une affinité pour l'eau extrêmement faible, quand elle n'est pas absolument nulle; en un mot ils n'étaient connus que par des propriétés tout-à-fait insuffisantes pour les caractériser comme ordre de substances, puisque ces propriétés se retrouvent au même degré ou à des degrés peu différents dans

# LIV. VI. ÉTAT DE LA SC. SUR LES CORPS GRAS. 391

d'autres matières organiques. On savait en outre que plusieurs de ces corps produisent des savons ou des emplâtres, suivant qu'on les traite par la potasse et par la soude, ou bien par l'oxyde de plomb; mais on ignorait ce qu'il y a de commun entre ces deux traitements, ainsi que les changements que les bases salifiables déterminent dans la composition des corps gras soumis à leur action.

1088. La seule distinction établie parmi ces corps l'avait été d'après la considération de leur fusibilité plus ou moins grande (7). De là les groupes des huiles, des beurres, des graisses, des suifs, des cires. Dans l'origine, ces mots ne s'appliquèrent qu'à une seule sorte de substance, ils furent véritablement spécifiques ; mais à mesure que la civilisation amena de nouveaux besoins, que le commerce établit des communications entre des pays éloignés, le nombre des corps gras s'accrut, et l'on dut naturellement réunir les substances analogues pour en former des genres à chacun desquels on imposa le nom de la substance le plus anciennement connue, auprès de laquelle on rangeait celles qui lui ressemblaient : c'est ainsi que des noms spécifiques devinrent génériques. Lorsque les savants fixèrent leur attention sur les groupes dont je parle, ils s'aperçurent bientôt que chacun de ces groupes, particulièrement ceux des huiles, des beurres et des graisses, renfermaient un nombre si considérable de substances dis392 LIV. VI. ÉTAT DE LA SC. SUR LES CORPS GRAS.

tinctes par la fusibilité, l'odeur, la couleur, etc., qu'il paraissait illimité. Tel était l'état de la science au moment où je commençai à m'occuper de l'étude de ces corps.

#### DEUXIÈME SECTION.

VUES GÉNÉRALES SUR LA COMPOSITION IMMÉDIATE DES CORPS GRAS.

Découverte des acides margarique et oléique.

1089. Mes premières découvertes, en faisant connaître les acides margarique et oléique, qui à tous les caractères que l'on attribue aux corps gras joignent celui de l'acidité, ont contribué certainement à modifier les idées qu'on avait alors sur la composition des acides organiques, que l'on considérait généralement comme des composés où il y avait un excès d'oxygène sur la quantité de cet élément nécessaire pour former de l'eau avec l'hydrogène contenu dans ces mêmes acides. Elles ont contribué aussi à généraliser l'idée de l'acidité, en établissant un groupe d'acides organiques avec un excès de matière combustible, qui semble être aux autres acides organiques ce que sont, dans le règne inorganique, les acides hydrosulfurique et hydrotellurique aux acides oxygénés. L'acidité, une fois démontrée dans les acides margarique et oléique, a fourni un caractère extrêmement précieux pour partager les corps gras en deux ordres; celui des

VUES GÉNÉRALES SUR LES CORPS GRAS. 393 corps gras acides, et celui des corps gras non acides; et cette distinction a fait entrevoir dès lors la possibilité d'appliquer avec succès l'analyse chimique à des substances qui jusque là avaient été considérées comme immédiatement simples, faute de moyens suffisants pour séparer les principes immédiats qui les constituent.

1090. Dès que j'ai eu étudié les acides marga- Découverte rique et oléique, j'ai recherché si les graisses ne etdel'oléine. seraient pas formées de deux espèces de principes immédiats non acides et différant l'un de l'autre par la fusibilité. C'est ce qui m'a conduit à découvrir les stéarines et l'oléine. Arrêtons-nous à ces résultats ; l'oléine est liquide à o, la stéarine de mouton est solide à 44°, et la stéarine d'homme l'est encore à 49°; ces trois substances peuvent s'unir ensemble en proportions indéfinies. D'après cela, on conçoit pourquoi les huiles, les beurres, les graisses, les suifs, dont elles constituent la totalité ou la presque totalité de la masse, peuvent différer en fusibilité, sans qu'on doive compter autant d'espèces différentes qu'il y a d'huiles, de beurres, de graisses, de suifs, qui diffèrent les uns des autres par leur degré de fusibilité.

1091. La connaissance de l'oléine et des stéarines ne suffisait pas cependant pour expliquer toutes les différences que présentent les corps gras dans la composition desquels elles entrent; car plusieurs de ces corps, par exemple le beurre de vache, sont

Découverte des acides gras odorants, de la phocénine, de la butirine, etc.

des stéarines

#### LIV. VI. VUES GÉNÉRALES

odorants et colorés, tandis que les stéarines et l'oléine sont inodores ou presque inodores, et absolument incolores. Or, quand on examine des composés organiques sous le rapport de leur composition immédiate, on ne peut se flatter d'avoir atteint le but qu'on s'était proposé en entreprenant cet examen, qu'après être parvenu à expliquer les propriétés de ces composés, en démontrant ou qu'elles appartiennent à des principes immédiats qui les manifestent au plus haut degré quand ils sont isolés, ou qu'elles appartiennent, non pas à un principe immédiat en particulier, mais à plusieurs qui sont combinés ensemble, de telle sorte que ces propriétés sont le résultat d'une combinaison, et non l'apanage d'un des principes immédiats de cette combinaison. Dans ce dernier cas, les propriétés que l'on considère, loin de se manifester avec plus d'intensité dans un des principes immédiats que l'on a isolés, s'évanouissent tout-à-fait; telles ne sont point les propriétés qu'ont certains corps gras d'être odorants et colorés. A mesure qu'on isole leur partie liquide de leur partie solide, on observe que l'odeur et la couleur se concentrent dans leur partie liquide, et qu'en appliquant l'alcool à cette dernière, on obtient un principe volatil et odorant, et un principe coloré qui est soluble dans l'eau. A la vérité les quantités de ces principes sont petites en comparaison de celles qui restent dans la partie grasse. On observe aussi que les corps gras colorés, exposés à la lumière,

#### SUR LES CORPS GRAS.

à l'action du charbon, se décolorent sans que leur composition en paraisse altérée; et, quand ils sont très odorants, en les traitant par un lait de magnésie, on obtient une quantité notable de principe odorant, combiné avec cet alcali¹: enfin en traitant l'huile de dauphin, et la partie liquide du beurre par l'alcool froid, on réduit la première en oléine et en *phocénine*, et la seconde en oléine et en *butirine*.

1092. La découverte des acides gras odorants est très importante sous le rapport de la chimie et sous celui de la physiologie animale, puisqu'on y rattache de nombreuses considérations. En effet, il est remarquable de voir des composés comme la phocénine, la butirine, l'hircine, contenir des acides volatils, ou leurs éléments complètement neutralisés ; sous ce point de vue, ils ont beaucoup d'analogie avec les éthers, qui passent pour être formés d'acides et d'alcool. Dans ces deux ordres de substances il n'y a point d'acidité libre, mais l'équilibre des éléments est-il troublé, soit par la force alcaline, soit par l'action de l'air, de la chaleur, l'acidité se manifeste; ainsi la phocénine, la butirine, qui, à l'état de pureté, sont inodores, acquièrent par leur exposition à l'air chaud l'odeur forte qui est propre à leurs acides. Dans cet état,

Considération sur la phocénine, la butirine, et l'hircine.

C'est au moins le résultat que j'ai obtenu en traitant de l'huile de dauphin et des beurres odorants par la magnésie.

sible à l'économie animale, et qui jusqu'ici n'ont

pu dre examiners, à cause de la luble proportion

### LIV. VI. VUES GÉNÉRALES

elles rougissent le tournesol; et si on les traite par la magnésie, on obtient un phocénate, un butirate de cette base. C'est la fixité de la phocénine et de la butirine, et le peu de matière odorante qui est mis en liberté à la fois, pendant l'exposition à l'air du beurre et de l'huile de dauphin, qui rend ces dernières substances susceptibles d'exhaler de l'odeur pendant un temps assez long; car s'il ne se développait pas de matière odorante à mesure qu'il s'en évapore, le beurre et l'huile de dauphin auraient bientôt cessé d'être odorants par leur exposition à l'air, ainsi que cela arrive à cette sorte de *beurre artificiel* que l'on prépare en imprégnant l'axonge d'acide butirique (330).

1093. Il n'est pas inutile de faire observer qu'avant mes recherches sur le beurre de vache et sur l'huile de dauphin, on n'avait aucune idée précise sur la nature des principes odorants de ces substances, et que si on eût voulu la reconnaître par l'expérience, dans une atmosphère imprégnée de ces mêmes principes, on n'y serait pas parvenu, à cause de la rareté de leurs vapeurs. Si on considère maintenant les émanations produites dans plusieurs circonstances par des matières organiques qui rendent l'air auquel elles sont mêlées extrêmement nuisible à l'économie animale, et qui jusqu'ici n'ont pu être examinées, à cause de la faible proportion où elles se trouvent dans l'atmosphère, il est permis d'espérer qu'un jour on saisira la matière de

tes émanations dans les substances d'où elles s'exhalent, de même que les odeurs du beurre, de l'huile de dauphin, ont été saisies dans ces substances mêmes, en quantité suffisante pour qu'on ait pu en constater la nature.

1094. L'analyse chimique donne actuellement la raison des différences que présente le beurre de vache sous le rapport du degré de fusibilité et de l'odeur. Suivant qu'il contient plus ou moins de stéarine relativement à l'oléine et à la butirine, il est plus ou moins fusible ; suivant la proportion de là butirine, il a une odeur plus ou moins forte ; enfin, comme les acides odorants ne sont pas l'un à l'autre dans des proportions constantes, la nature de l'odeur est différente; ainsi les beurres qui contiennent, relativement à l'acide butirique, plus d'acides caproïque et caprique ont une odeur toute différente de ceux qui sont dans le cas contraire.

1095. Le beurre de femme, d'après un examen assez léger que j'en ai fait, m'a paru contenir les mêmes principes immédiats que le beurre de vache.

1096. Le beurre de chèvre contient des acides butirique, caproïque, hircique, et peut-être de l'acide caprique (voyez la 1^{re} note). Il est très vraisemblable que l'odeur qui distingue le lait de la chèvre de celui de la vache provient de l'acide hircique.

1097. L'analyse du beurre, telle que je l'aidonnée,

#### LIV. VI. VUES GÉNÉRALES

était nécessaire pour connaître les principes immédiats des fromages du commerce ; car les odeurs si variées de ces matières sont principalement dues au développement des acides du beurre, et, quand la fermentation est prolongée, à l'altération de l'acide caprique; c'est surtout à cette dernière cause qu'il faut rapporter l'odeur du fromage de Roquefort; et la preuve, c'est qu'un caprate humide, ou une solution d'acide caprique, qu'on abandonne dans un flacon qui contient de l'air, exhalent absolument la même odeur. Je ne prétends pas dire que toute l'odeur des fromages fermentés soit due aux acides du beurre : 1º parce que, dans la fermentation des substances organiques azotées, il se développe un acide qui a une odeur analogue à celle de l'acide butirique, et que les fromages contenant du caséum, on a toute raison de croire que cet acide se trouve dans les fromages fermentés ; 2° parce qu'il est bien probable que la stéarine et l'oléine peuvent devenir rances, et contribuer par là à rendre les fromages odorants, en donnant naissance à des acides volatils, et à un principe aromatique non acide.

1098. Enfin l'odeur désagréable du cuir apprêté à l'huile de poisson est due à la décomposition de l'acide phocénique contenu dans cette huile; car l'eau à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide phocénique prend à la longue la même odeur (277).

#### SUR LES CORPS GRAS.

1099. La phocénine répandue dans des proportions très diverses dans les huiles des dauphins, la butirine qui existe dans le lait des mammifères, doivent appeler l'attention des physiologistes relativement aux régions où elles se trouvent.

1100. La composition immédiate des huiles, des beurres, des graisses et des suifs, ayant été établie par les observations précédentes, j'ai ensuite étudié comparativement les trois corps que l'on s'était plu à confondre sous le nom d'adipocire, malgré les grandes différences qu'ils présentent. La partie du gras des cadavres humains, à laquelle j'ai réservé le nom d'adipocire, est formée presque en totalité d'acides margarique et oléique, elle possède donc éminemment l'acidité ; en cela on ne saurait la confondre avec la cétine et la cholestérine, qui sont absolument sans action sur les réactifs colorés. D'un autre côté, la cétine se transforme par l'action des alcalis en acide margarique, en acide oléique et en éthal; elle se fond à 49°, tandis que la cholestérine n'éprouve aucune altération de la part de la potasse, et qu'elle exige une température de 137° pour se fondre.

1101. 1° En définitive, la découverte d'un petit nombre d'espèces de corps gras susceptibles de s'unir ensemble en proportions indéfinies explique les différences de fusibilité, d'odeur, de saveur, que présente ce nombre prodigieux de suifs, de graisses, de beurres et d'huiles que nous renconDistinction des corps confondus sous le nom d'adipocire.

Résumé.

### LIV. VI. VUES GÉNÉRALES

trons dans les êtres organisés, en même temps qu'elle ramène aux lois des compositions définies une classe entière de matières qui semblaient s'y soustraire. Il est évident que les stéarines, l'oléine, la phocénine, la butirine, l'hircine, sont aux suifs ; aux graisses, aux beurres, aux huiles qu'elles constituent, ce que les métaux qui, comme l'étain et le plomb, l'étain et le cuivre, peuvent s'allier ensemble en proportions indéfinies, sont à leurs alliages. 2º Les espèces de corps gras que j'ai établies forment dans la chimie organique une classe nouvelle de substances qui présentent des groupes très distincts les uns des autres ; ainsi il y a des corps gras acides et des corps gras qui ne le sont pas. Parmi les premiers, on trouve en premier lieu les acides stéarique, margarique et oléique, qui, relativement à la manière dont ils se conduisent au feu, correspondent à l'acide benzoïque; en second lieu les acides odorants, qui correspondent à l'acide acétique. Parmi les corps gras non acides, il en est qui n'éprouvent aucune action de la part des alcalis, comme l'éthal, la cholestérine. Il en est d'autres qui, par l'action des mêmes corps, sont convertis en acides gras fixes, ou en acides gras volatils.

## SUR LES CORPS GRAS.

extrêmement le aombre des réactifs

employer : les acides et les alcalis n'erun

TROISIÈME SECTION.

PRÉPARATION DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

diats donés le l'alcalimite ou de l'actdite

1102. En chimie végétale ou animale, un composé organique est considéré comme une espèce de principe immédiat, lorsqu'on ne peut en séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer évidemment la nature (5). Mais les principes immédiats organiques étant presque toujours des composés ternaires ou quaternaires, et leurs éléments ayant une disposition marquée à former des combinaisons plus simples que celles qu'ils constituent actuellement, il est difficile de s'assurer si une substance organique qu'on examine doit être considérée comme une espèce de principe immédiat, ou comme une réunion de plusieurs espèces. En effet les moyens énergiques, si propres à dévoiler la nature des matières inorganiques, sont exclus de l'analyse organique immédiate ; et s'il est nécessaire de soumettre cette substance organique à l'action de corps susceptibles de s'y combiner, afin de savoir si dans les combinaisons qu'elle produit elle agit en conservant toutes les propriétés qu'elle avait avant la combinaison, il faut que ces corps ne puissent changer l'équilibre des éléments qui la forment. Cette condition limite

Le nombre

des réactifs qu'on em-

ploie dans l'analyse or-

ganique est très petit.

401

### LIV. VI. PRÉPARATION

extrêmement le nombre des réactifs qu'on peut employer ; les acides et les alcalis n'étant susceptibles de l'être que quand ils sont étendus d'eau, et leur usage étant encore presque toujours borné au cas où l'on agit sur des principes immédiats doués de l'alcalinité ou de l'acidité, il ne reste guère à la disposition du chimiste que l'action du froid ou plutôt celle de la force de solidité des substances exposées à des températures plus ou moins basses, et l'action dissolvante de l'eau, de l'alcool et de l'éther. C'est à lui à tirer le meilleur parti de ces moyens d'analyse, en variant les circonstances où il place les corps qu'il cherche à décomposer.

1105. Ces considérations étaient nécessaires, 1° pour donner une idée juste de la manière dont j'applique les dissolvants aux matières organiques, soit pour les réduire en plusieurs principes immédiats, soit pour savoir si une substance organique doit être considérée comme une espèce pure ou comme une réunion de plusieurs espèces, 2° pour faire sentir toute l'importance que mérite le mode d'opérer que je propose, ce qui peut être exprimé en principe de la manière suivante :

Manière dont j'applique les dissolvants aux matières organiques. 1104. Onprend un poids déterminé d'une substance organique A qui exige 100 parties d'un liquide B pour être dissous. On met ce poids avec 10 parties du liquide B. Lorsqu'on juge que la solution est saturée, on la décante, et on verse sur le résidu 10 parties de

# DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

B. On obtient une seconde solution, qu'on décante comme la première. On continue d'opérer ainsi jusqu'à ce que la substance A soit entièrement dissoute, ou jusqu'à ce qu'elle cesse de céder quelque chose au liquide B. est conduit est collo de l'asperience , et

Enfin, on traite la substance A de la même manière par des liquides C, D, E, etc.

1105. Il peut se présenter deux cas :

1106. La substance A ne sera pas dissoute en Premier cas. totalité, ou, si elle l'est, toutes les solutions qu'elle aura données successivement ne seront pas identiques ; elles diffèreront par la proportion de la matière dissoute, par la couleur, par l'odeur, etc. Dans ce cas la substance A ne sera pas une espèce pure ; il faudra chercher à en séparer les principes immédiats en soumettant le résidu des dissolutions partielles évaporées aux mêmes traitements que la substance A elle-même.

1107. Toutes les solutions que la substance A Second cas. aura fournies avec un même liquide seront identiques. Dès lors elle se sera comportée comme une espèce, et la probabilité qu'on aura pour la considérer comme telle sera d'autant plus grande que la substance aura été soumise à l'action d'un plus grand nombre de dissolvants, et à l'action d'un même dissolvant dans un plus grand nombre de circonstances variées.

1108. On voit donc que, dans la chimie organique, pour établir l'existence d'un principe immédiat

### LIV. VI. PRÉPARATION

comme espèce, on suit la même marche que dans la chimie inorganique lorsqu'on établit qu'un corps doit être considéré comme simple. Il est évident que, dans les deux cas, la conclusion à laquelle on est conduit est celle de l'expérience, et qu'on ne la considère pas comme absolue, mais bien comme relative aux moyens employés. Toute la différence qu'il y ait, c'est que, dans l'analyse inorganique, les circonstances où les corps peuvent être placés sont beaucoup plus variées; et que, non seulement on est maître de faire agir la chaleur et l'électricité avec toute l'énergie qu'on leur connaît pour dissocier les éléments de la matière, mais qu'avec leur action on peut encore faire concourir celle des affinités les plus fortes, telle que les affinités d'un comburent, d'un combustible, d'un acide et d'un alcali, au lieu que dans l'analyse organique on ne fait guère agir que des dissolvants neutres à des températures peu élevées.

1109. La méthode que j'ai suivie est applicable à l'essai des principes immédiats qui ne sont ni acides ni alcalins, ainsi qu'à l'essai de ceux qui sont doués de l'une ou l'autre de ces propriétés. Les essais qu'on fait sur les principes immédiats acides ou alcalins sont plus multipliés que ceux qui peuvent être tentés sur les principes immédiats neutres, par la raison qu'en unissant une matière organique successivement à plusieurs bases si elle est acide, ou successivement à plusieurs acides si

### DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

405

elle est alcaline, on multiplie ainsi les circonstances dans lesquelles on peut faire agir un même dissolvant sur une même matière. Enfin la méthode est applicable au cas où l'on fait agir les dissolvants dans mon digesteur distillatoire.

1110. Puisqu'il est aussi impossible de s'assurer qu'une substance organique est une espèce, qu'il l'est de s'assurer qu'un corps que nous appelons simple est réellement un élément, et cependant comme la chimie organique approchera d'autant plus de la perfection, que nous aurons plus de raisons de croire que les principes immédiats qui passent pour des espèces, en sont véritablement, il est utile d'exposer ici les propriétés d'après lesquelles on distingue les principes immédiats en espèces, et de discuter la valeur de ces propriétés comme caractères distinctifs.

1111. Toutes les propriétés dont je veux parler peuvent composer quatre ordres de caractères :

1° La composition;

2° Les propriétés physiques;

3º Les propriétés chimiques, qu'on observe tant que les substances n'éprouvent pas d'altération, qu'elles agissent par attraction résultante.

4º Les propriétés chimiques, qu'on observe lorsque les substances éprouvent une altération quelconque, soit dans la proportion de leurs éléments, soit dans l'arrangement de leurs atomes ou de leurs particules.

1112. Des compositions différentes établies d'a- Composition

### LIV. VI. PRÉPARATION

près la nature des éléments, ou d'après la proportion des mêmes éléments, suffisent pour faire distinguer des principes immédiats; mais ce caractère ne suffit plus dans le cas où deux substances ont donné à peu près les mêmes résultats à l'analyse, et dans le cas où des substances auraient la même composition avec des propriétés différentes; car les mêmes éléments, unis dans la même proportion, peuvent produire des composés différents, si leurs atomes ou leurs particules sont susceptibles de prendre des arrangements différents. Il n'est pas superflu de faire remarquer que le caractère tiré de la composition n'aurait pas de valeur si on avait négligé de faire les essais dont il a été question plus haut (1104).

Propriétés physiques, et propriétés chimiques qu'on observe tant que les substances ne s'altèrent pas.

Propriétés chimiques qu'on observe lorsque les substances s'altèrent 1113. Ces deux ordres de propriétés distinguent très bien les principes immédiats qui en présentent de différentes ; mais il est des substances qui, quoique distinctes l'une de l'autre, n'offrent à notre observation qu'un si petit nombre des propriétés dont je parle, et nous les présentent si rapprochées les unes des autres, qu'elles ne suffisent point pour caractériser ces substances, et ce qui accroît encore la difficulté qu'on éprouve à en définir les espèces, c'est une ressemblance de composition.

1114. Lorsque les trois premiers ordres de propriétés sont insuffisants pour distinguer des substances en espèces, il ne reste plus que les caractères tirés des changements de nature que ces sub-

### DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

stances sont susceptibles d'éprouver dans leur transformation en d'autres composés. C'est alors au chimiste d'observer ces transformations des principes immédiats qu'il compare dans la vue de savoir s'ils sont identiques ou différents; c'est à lui de voir si les nouveaux produits sont ou ne sont pas de la même nature. Dans le premier cas, il doit rechercher s'ils sont dans la même proportion; car des espèces différentes peuvent donner lieu aux mêmes produits. C'est ainsi que se comportent le sucre, le ligneux, lorsqu'on les distille ou qu'on les traite par l'acide nitrique. Enfin, dans le second cas, il doit étudier les propriétés des nouveaux produits et chercher surtout à voir si leur composition s'accorde avec celle des principes immédiats qui leur ont donné naissance.

1115. Les considérations générales dans lesquelles je viens d'entrer devaient précéder le résumé de mes procédés analytiques et l'exposé des raisons que j'ai eues pour établir comme espèces des principes immédiats préparés par ces mêmes procédés.

1116. La préparation des acides stéarique et margarique est fondée sur ce que les stéarates, les margarates de potasse, sont moins solubles dans l'alcool que les oléates, et la séparation de l'acide margarique d'avec le stéarique est fondée sur ce que ce dernier forme avec la potasse un sel moins soluble que ne l'est le margarate de la même base.

Préparation des acides gras.

### LIV. VI. PRÉPARATION

Mais l'affinité mutuelle de ces sels est assez grande. 1° pour que de l'acide stéarique, formant, avec des acides margarique et oléique, un composé fusible à 55°, étant neutralisé par la potasse, puis traité par l'eau froide, soit réduit en potasse d'une part, et d'autre part en bistéarate, en bimargarate et en suroléate, qui ne sont pas dissous ; et cependant l'oléate de potasse est déliquescent, et pour que sa dissolution se décompose spontanément, il faut qu'elle soit très étendue d'eau et exposée pendant un temps assez long à une basse température; 2° pour que l'oléate de potasse, qui est très soluble dans l'alcool, ne puisse être séparé, par un seul traitement alcoolique, du stéarate et du margarate de potasse, qui à froid sont très peu solubles dans le même liquide.

1117. On a considéré les stéarates et les margarates de potasse comme purs, lorsqu'en les dissolvant cinq fois de suite dans l'alcool bouillant, le précipité formé pendant le refroidissement contenait un acide dont la fusibilité était la même que celle de l'acide qui restait en dissolution dans l'alcool refroidi.

1118. J'ai préparé l'acide oléique, en séparant par l'alcool froid l'oléate de potasse du stéarate et du margarate de même base, puis décomposant l'oléate par l'acide tartarique, et exposant l'acide oléique à des températures de plus en plus basses pour en séparer les acides stéarique et margarique

### DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

qui avaient été dissous par l'alcool avec l'oléate.

1119. La séparation des acides volatils du beurre est fondée sur ce que les sels qu'ils forment avec la baryte sont inégalement solubles dans l'eau froide ; et ces sels, quoique très inégalement solubles à l'état isolé, ne laissent pas que d'avoir une affinité mutuelle assez forte.

1120. Quoique j'aie soumis ces sels aux épreuves indiquées (1104), et que j'aie bien des raisons de croire que je les ai obtenus à l'état de pureté, cependant, lorsqu'on aura l'occasion de soumettre les acides qui les constituent à un nouvel examen, il sera utile de soumettre à de nouvelles épreuves d'autres sels que ceux que j'ai examinés.

1121. La préparation de la cétine et des stéarines est fondée sur ce que ces substances sont moins solubles dans l'alcool froid que les substances qui les accompagnent, et sur ce qu'elles cristallisent dans des circonstances où les autres substances restent liquides. Mais comme celles-ci ne diffèrent point extrêmement de la cétine et des stéarines par leur solubilité, et qu'elles ont d'ailleurs pour ces dernières une affinité qui n'est pas entièrement surmontée par la force de cristallisation, il est bien probable que la cétine et les stéarines que j'ai préparées n'étaient point aussi pures qu'il sera possible un jour de les obtenir.

1122. La préparation de l'oléine est fondée sur ce qu'elle est plus soluble dans l'alcool froid que les Préparation des corps gras non acides.

### LIV. VI. PRÉPARATION

stéarines, et sur sa plus grande fusibilité. C'est en soumettant à l'action de l'alcool et du froid les oléine qui sont unies à de fortes proportions de stéarines, et en soumettant seulement au froid les oléine qui ne sont unies qu'à de faibles proportions de stéarines, que je suis parvenu à analyser les suifs, les graisses, les beurres et les huiles. Pour séparer entièrement les stéarines de l'oléine en exposant ces corps à des températures de plus en plus basses et en séparant chaque fois la matière qui se solidifie, ainsi que je l'ai fait, il faudrait qu'il y eût un moment où les stéarines, en se solidifiant avec de l'oléine, formassent une telle combinaison, que celle-ci n'eût aucune affinité pour la portion d'oléine qui reste liquide à la température où cette combinaison se fige, ce qui est peu vraisemblable, puisque la matière congelée retient de l'oléine. D'après cette considération je pense que les oléine que j'ai étudiées retenaient des stéarines.

1123. La préparation de la butirine et de la phocénine est fondée sur ce que l'alcool froid à 0,822 dissout ces substances en toutes proportions, tandis qu'il ne dissout que très peu d'oléine ; mais l'affinité mutuelle de ces corps fait présumer que la butirine et la phocénine que j'ai préparées retenaient de l'oléine.

1124. La difficulté de séparer facilement les stéarines et l'oléine d'une graisse, assez exactement pour en estimer les proportions respectives, m'a con-

# DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

duit à penser qu'il serait utile, pour arriver à ce but, de déterminer les degrés de fusibilité de proportions connues de ces trois substances, ainsi que je l'ai fait pour les acides margarique et oléique (208).

1125. J'ai décrit avec beaucoup de détails la manière de préparer les diverses espèces de corps gras, afin qu'on puisse avoir une idée juste de mes procédés, qu'il soit facile de les répéter, et qu'on sache bien sur quelle base repose la distinction de mes espèces. J'espère que ces détails rendront plus faciles les perfectionnements que mes mé thodes d'analyse doivent indubitablement recevoir du temps. Si les arts et la physiologie sont susceptibles d'être éclairés par la chimie organique, ils le seront par le perfectionnement de ses procédés d'analyse.

1126. L'acide stéarique et l'acide oléique, tels que nous les avons étudiés, pouvaient retenir, le premier de l'acide oléique, le second de l'acide stéarique; malgré cela, comme espèces, ils sont bien caractérisés.

Revue des espèces d'acides stéarique et oléique.

1° Quoique leur composition soit assez analogue quant à la nature et à la proportion des éléments, cependant l'acide stéarique contient, proportionnellement au carbone, plus d'hydrogène que l'acide oléique.

2° Ils diffèrent beaucoup par le degré de fusibilité : l'oléique est encore fluide au-dessous de o, le stéarique ne se liquéfie qu'à 70°.

### LIV. VI. PREPARATION

3° Si l'on ne remarque pas de différence sensible entre leur capacité de saturation, parce qu'ils contiennent à très peu près la même quantité d'oxygène, et que le rapport de cet oxygène à l'oxygène des bases qu'ils neutralisent est le même dans les stéarates que dans les oléates, les grandes différences qu'on observe entre les combinaisons qu'ils font respectivement avec la potasse et la soude sont bien propres à les distinguer l'un de l'autre.

1127. Si les propriétés que je viens de rappeler caractérisent les acides stéarique et oléique, il est évident que, si on parvient un jour à séparer du premier de l'acide oléique, et du second de l'acide stéarique, leurs différences deviendront encore plus frappantes.

Acide margarique. 1128. L'existence de l'acide margarique, comme espèce, n'est point aussi bien établie que celle des espèces précédentes, lorsqu'on réfléchit aux nombreuses analogies de cet acide avec le stéarique; cependant je n'ai pu faire autrement que de l'en distinguer, puisque, 1° il est plus fusible de 10°; 2° en traitant par l'alcool le margarate de potasse, il m'a été impossible de réduire ce sel en stéarate et en oléate; 3° l'acide margarique contient plus d'oxygène que le stéarique et l'oléique.

Acides phocénique et butirique. 1129. L'existence de ces acides, comme espèces distinctes, repose sur des propriétés si différentes, telles que la composition, la densité, l'odeur, la solubilité dans l'eau, la capacité de saturation, les

### DES ESPÈCES DE CORPS GRAS.

propriétés des sels, qu'il est impossible de ne pas les admettre. Toutes les tentatives que j'ai faites pour réduire ces acides en un principe odorant non acide, et en un principe acide, ont été infructueuses ; plusieurs de leurs combinaisons salines ont été soumises à l'action d'une légère chaleur, à l'action d'un courant d'acide carbonique, à celle de l'alcool; enfin elles ont été exposées pendant plus de cinq ans à l'air libre, sans qu'on ait observé de diminution sensible dans l'intensité de l'odeur de l'acide qui était resté en combinaison avec les bases.

1130. Ces acides sont analogues par l'odeur, par la densité; mais le caprique est solide à 11°, et le caproïque est encore liquide à 9°-0. Ils diffèrent aussi par la composition et par les propriétés de leurs sels.

1131. Non seulement cette substance est carac- Cholestérine térisée par sa composition, parce qu'elle ne se fond qu'à 137°, parce qu'elle se change en une substance astringente par l'acide nitrique ; mais elle l'est encore par la propriété qu'elle a de n'éprouver aucune altération de la part de la potasse. D'après ce résultat on ne peut admettre qu'elle contienne aucune des espèces de corps gras saponifiables.

1132. Quoique cette substance soit bien distincte de toutes les autres espèces par sa fusibilité à 52°, son inaltérabilité par la potasse, et sa composition analogue à celle de l'alcool et de l'éther; cependant j'avoue que je n'ai pas fait un grand

Acides caproïque et caprique.

Ethal.

### LIV. VI. PRÉPARATION

nombre d'essais pour la réduire en plusieurs substances immédiates.

Cétine.

414

1133. La cétine est une espèce qui me paraît suffisamment caractérisée par les produits de sa saponification; en effet, si par la potasse elle est réduite en acides margarique et oléique, elle ne donne point de glycérine comme les autres espèces de corps gras saponifiables, et en outre elle donne l'éthal, que celles-ci ne donnent jamais.

Stéarines et oléine.

1134. Si les deux stéarines d'une part et l'oléine d'une autre part ne peuvent être distinguées par des caractères tirés de la couleur, de la saveur, de l'odeur, de la tension de leurs vapeurs, de l'action de l'eau; si elles ne peuvent être caractérisées par l'action de l'alcool et de l'éther, qui est trop analogue sur les trois substances, et si on trouve que la différence qui existe entre leurs proportions d'oxygène et d'hydrogène est trop petite pour être prise en considération, il est évident que les deux stéarines sont suffisamment distinguées de l'oléine, 1° par la fusibilité, l'oléine étant fusible à 4° audessous de o, et les stéarines ne se fondant qu'à 43° et 49°; 2° par la manière dont elles se comportent avec la potasse : toutes trois se convertissent bien en glycérine, en matière acide peu fusible et en acide oléique ; mais les stéarines donnent une forte proportion de matière acide peu fusible, tandis que l'oléine donne au contraire une forte proportion d'acide oléique. Si on venait à prouver que les stéarines

DES ESPÈCES DE CORPS GRAS. et l'oléine, telles que je les ai étudiées, contenaient les premières de l'oléine, et la seconde de la stéarine, les différences que j'ai observées, loin de disparaître dans les espèces pures, deviendraient encore plus sensibles.

1135. La distinction de ces stéarines l'une de l'autre est fondée sur les différences que j'ai établies entre les acides margarique et stéarique; en effet, si on saponifie comparativement ces deux stéarines amenées au même degré de fusibilité, on trouve que le savon de stéarine d'homme est formé d'acide margarique et d'acide oléique, dans une proportion telle que leur réunion est fusible à 51°; tandis que le savon de stéarine de mouton est formé d'acide stéarique, d'acide margarique et d'acide oléique, dans une proportion telle que leur réunion est fusible à 53°. Or, s'il y avait identité entre ces stéarines, il y aurait identité entre les produits de leur saponification.

- 1136. La distinction de ces espèces ne peut être mise en doute, puisque nous ne connaissons aucun corps saponifiable qui donne des acides phocénique et butirique par la saponification; et si l'on pensait que la phocénine et la butirine continssent assez d'oléine et de stéarine d'homme pour qu'on pût attribuer à ces deux substances l'origine des acides margarique et oléique que j'ai trouvés dans les produits de la saponification de la phocénine et de la butirine, telles que je les ai étudiées ces

Stéarine d'homme et stéarine de mouton.

Phocénine, butirine.

416 LIV. VI, PRÉPARAT. DES ESP. DE CORPS GR. substances à l'état de pureté seraient caractérisées par la propriété de se convertir en glycérine et en acides volatils. Et conséquemment les distinctions que j'ai faites subsisteraient toujours.

## QUATRIÈME SECTION.

DE PLUSIEURS PROPRIÉTÉS DES STÉARATES, DES MARGARATES ET DES OLÉATES DE POTASSE ET DE SOUDE, RELATIVEMENT AUX DISSOLVANTS.

1137. Les propriétés qu'ont les acides stéarique, margarique et oléique d'être absolument insolubles dans l'eau et de se dissoudre dans l'alcool et l'éther m'ont engagé à donner une attention toute particulière à l'action de ces liquides sur les stéarates, les margarates et les oléates, particulièrement sur ceux à base de potasse, de soude et d'ammoniaque. Depuis long-temps je désirais tirer quelques résultats généraux de l'action que les dissolvants exercent sur les combinaisons des corps qu'ils dissolvent, par la raison que les dissolvants sont les principaux instruments de l'analyse organique, ainsi que je l'ai dit plus haut (1102). Il me paraissait important surtout de déterminer à quel point des combinaisons de principes immédiats doués de propriétés antagonistes peuvent résister à l'action qu'un dissolvant neutre exerce inégalement sur chacun de ces principes.

DES STÉAR., DES MARG. ET DES OLÉAT. 417 1138. Examinons l'action de l'eau, de l'alcool et de l'éther sur les stéarates de potasse.

1139. L'eau froide mise avec le  $\frac{1}{10}$  de son poids de stéarate de potasse ne le décompose pas; elle est absorbée, et le sel prend la forme d'un mucilage épais.

1140. L'eau froide mise avec le <u>i o o o</u> de son poids de stéarate entre en concurrence avec l'acide stéarique (qu'elle ne dissout pas, comme on sait) pour lui enlever la potasse ; mais l'insolubilité du bistéarate limite son action de telle sorte que la moitié seulement de la potasse est dissoute, tandis que l'autre moitié reste en combinaison avec tout l'acide à l'état de bistéarate.

1141. Si la température est élevée à 100°, l'insolubilité du bistéarate n'étant plus alors suffisante pour balancer l'affinité de l'eau et de la potasse dissoute, la dissolution du stéarate mis en expérience est complète.

1142. La preuve que l'insolubilité du bistéarate de potasse dans l'eau est moindre à chaud qu'à froid, c'est que si l'on applique l'eau bouillante au bistéarate, on lui enlève une quantité notable de potasse et d'acide, et en une proportion telle que la partie qui n'est pas dissoute contient proportionnellement à la base plus d'acide que le bistéarate lui-même. Si on recueille ce résidu, et si on le soumet de nouveau à l'action de l'eau bouillante, il perdra encore de la potasse, et il se changera Action de l'eau.

# 418 LIV. VI. PROPRIÉTÉS

en une matière fusible à 72°, qui contient 4 fois plus d'acide que le stéarate neutre; de sorte que cette matière paraît être un quadrostéarate, analogue au quadroxalate de potasse.

Action de l'éther.

1143. L'éther, ayant plus d'action sur l'acide stéarique que sur la potasse, doit produire des effets inverses de ceux de l'eau, si toutefois il a assez d'énergie pour changer l'état d'équilibre de la potasse unie à l'acide stéarique : or c'est précisément ce que l'expérience démontre. Faites bouillir de l'éther sur du bistéarate de potasse, filtrez la liqueur après son entier refroidissement, répétez plusieurs fois l'opération ; vous aurez des dissolutions éthérées d'acide stéarique presque exempt de potasse, et un résidu qui pourra contenir plus de base que le stéarate neutre; car celui-ci cède de l'acide stéarique à l'éther bouillant.

Action de l'alcool.

1144. L'alcool, dissolvant bien et la potasse et l'acide stéarique, tend par là même à maintenir la composition du stéarate et du bistéarate de potasse avec lesquels on le met en contact, ainsi qu'on l'observe. Si le quadrostéarate dissous dans l'alcool bouillant est réduit par le refroidissement en bistéarate de potasse qui cristallise, et en acide qui reste en dissolution, cela tient surtout à ce que la force de solidité du bistéarate concourt alors avec l'affinité de l'alcool pour l'acide stéarique ; affinité qui est encore favorisée par la faible proportion de la potasse dans le quadrostéarate.

### DES STÉAR., DES MARG. ET DES OLÉAT. 419

1145. On voit qu'en faisant réagir successivement de l'eau froide et de l'éther bouillant sur du stéarate de potasse, on en sépare successivement de la potasse et de l'acide stéarique, de manière que l'affinité de deux principes antagonistes combinés cède à l'action de dissolvants neutres.

1146. Le margarate de potasse se comporte comme le stéarate de potasse avec les dissolvants. 1147. L'oléate de potasse, quoique soluble dans l'eau froide, a cependant une tendance à se réduire en sur-sel insoluble et en potasse, quand il est dissous dans une grande quantité d'eau.

1148. Les stéarates et les margarates de soude et d'ammoniaque mis dans l'eau se réduisent également en alcali et en sur-sels insolubles.

1149. Ces décompositions sont remarquables Conséquensous plusieurs rapports.

ces.

1° Elles démontrent que dans l'explication qu'on donne de la décomposition qu'un sel éprouve de la part d'un dissolvant, il ne faut pas considérer la force de solidité de l'élément indissous d'une manière absolue, mais qu'il faut la considérer relativement au dissolvant; puisque si un liquide A dissout la base d'un sel à l'exclusion de son acide, un liquide B pourra dissoudre l'acide de ce même sel à l'exclusion de sa base, et qu'un troisième liquide pourra dissoudre l'acide et la base sans décomposer le sel : la stabilité de ce dernier sera donc relative aux liquides avec lesquels on le mettra en contact.

# LIV. VI. PROPRIÉTÉS

2° Elles démontrent que, s'il y a des cas où un sel étant en contact avec un liquide qui le dissout, on peut croire que l'affinité du liquide ne dérange pas l'économie de la combinaison saline, il ne serait pas exact d'étendre cette conclusion à tous les cas. Ainsi le stéarate de potasse est dissous par l'eau bouillante; mais cette dissolution se décomposant par le refroidissement en potasse et en bistéarate qui se précipite, il est vraisemblable, d'après la loi de continuité, que le passage des éléments du stéarate neutre à ce second état d'équilibre ne se fait pas brusquement, mais qu'il a lieu graduellement; qu'en conséquence il y a un moment où la dissolution présente, non pas du stéarate neutre, mais de l'eau de potasse unie à du bistéarate; et il est vraisemblable que parmi les dissolutions permanentes des sels neutres, il en est qui présentent un sous-sel ou un sur-sel uni dans la dissolution au reste de l'acide ou de la base qui constituaient la combinaison neutre, avant qu'elle eût été dissoute.

1150. Sous le rapport de l'influence que les dissolvants peuvent avoir pour séparer les principes immédiats des sels, on n'a guère examiné jusqu'ici que l'action de l'eau sur le nitrate de bismuth, le chlorure d'antimoine, le nitrate et le sulfate de peroxyde de mercure, le sulfate de cuivre. Tout en reconnaissant qu'on a eu raison de faire dépendre ces décompositions, 1° de l'affinité de l'eau pour l'acide,

DES STÉAR., DES MARG. ET DES OLÉAT. 421 2° de la force de cohésion de la base, 3° et de la faible alcalinité de cette dernière, cependant j'avouerai qu'avant mes recherches j'accordais trop d'influence à la troisième cause en comparaison de celle que j'accordais à la première ; et la considération suivante me paraissait encore conforme à cette opinion : « Les corps qui jouissent à un haut degré de » la propriété comburente et ceux qui jouissent de » la propriété acide, en s'unissant les premiers aux » combustibles, les seconds aux alcalis, forment » des combinaisons qui sont assujetties à des pro-» portions définies et qui présentent les exemples. » les plus frappants d'une affinité énergique, puis-» que ce sont elles qui offrent le phénomène de la » combustion et celui de la neutralisation. D'une » autre part, lorsque des corps qui n'ont pas de » propriétés antagonistes s'unissent ensemble , il en » résulte ordinairement des combinaisons en pro-» portions indéfinies; telles sont celles qu'on observe, » 1° lorsqu'un solide est dissous par un liquide, » 2° lorsqu'un fluide élastique est absorbé par un li-» quide, 3° lorsque des liquides s'entre-dissolvent. » Or, ces combinaisons, qu'on appelle dissolutions, » ne présentant point la disparition de la propriété » caractéristique qu'un corps qui en fait partie peut » avoir, et un assez grand nombre d'entre elles étant » évidemment formées d'éléments qui ont une faible » action mutuelle, j'étais porté à regarder toutes ces » combinaisons INDISTINCTEMENT comme des résultats

### LIV. VI. PROPRIÉTÉS

» d'affinités beaucoup plus faibles que celles qui don-» nent lieu aux combinaisons définies ; et d'après cela, » je pensais que les sels décomposables par les dissol-» vants étaient formés de principes qui n'avaient » qu'une très faible action mutuelle. »

1151. Aujourd'hui, je crois que parce qu'un sel est décomposé par un dissolvant ce n'est point une raison d'en conclure, en général pour tous les cas indistinctement, que l'acide et la base qui le constituent n'ont qu'une faible action mutuelle; et les considérations suivantes prouvent que les acides gras fixes sont assez puissants, et que si plusieurs de leurs combinaisons cèdent à l'action de l'eau et de l'éther, c'est que l'affinité de ces corps pour la potasse, ou pour l'acide gras des sels, est assez énergique. En effet, « les acides stéarique, » margarique et oléique décomposent les sous-car-» bonates de potasse, de soude, de baryte, à la tem-» pérature de 100°; lorsque ces acides sont dissous » dans l'alcool et qu'ils sont versés dans des solu-» tions alcooliques de plusieurs sels dont les bases » sont susceptibles de former un savon insoluble » dans l'alcool, la décomposition des sels a lieu; » c'est ce qu'on observe particulièrement avec le » nitrate d'argent. »

1152. La propriété que possède le butirate de potasse dissous dans un peu d'eau, de former avec une quantité notable d'acide butirique hydraté un liquide qui est neutre au papier de tournesol bleu, et qui de-

DES STÉAR., DES MARG. ET DES OLÉAT. 423 vient susceptible de le rougir quand on y ajoute de l'eau (370), est propre à démontrer l'influence que les dissolvants exercent dans les essais que l'on fait avec ce papier réactif pour savoir si un sel est avec excès d'acide. Il est évident qu'un excès d'acide contenu dans un sel ne pourra être indiqué par le tournesol que dans le cas où cet excès d'acide aura pour l'alcali du tournesol une affinité plus forte que celle du principé colorant pour ce même alcali. Or la force de solidité du principe colorant uni à la fois avec la potasse et le papier est telle, que l'excès d'acide contenu dans la solution du butirate de potasse concentrée ne peut enlever l'alcali au principe colorant ; mais par l'addition d'eau la force de solidité de la combinaison alcaline du principe colorant est assez diminuée pour que la potasse neutralise l'excès d'acide butirique. Si alors on fait chauffer doucement le papier de tournesol rouge, l'alcali, qui s'était uni à l'acide butirique, quitte ce dernier pour former un composé solide avec le principe colorant, et le papier repasse au bleu. Ce qui démontre que c'est principalement la force de solidité de l'extrait de tournesol qui s'oppose à ce que son alcali s'unisse à l'excès d'acide butirique contenu dans la solution de butirate de potasse concentrée, c'est que si on met de l'extrait de tournesol sec dans cette même liqueur, qui n'a pas d'action sur le papier de tournesol, l'extrait sec est dissous, et il passe au rouge. On peut, en faisant

### LIV. VI. PROPRIÉTÉS

évaporer la liqueur rouge dans une capsule de verre obtenir un résidu bleu, qui repasse au rouge en se dissolvant dans l'eau; mais ce résultat est moins facile à obtenir que lorsqu'on opère avec le papier de tournesol. Il n'est pas impossible que l'affinité du butirate de potasse pour un excès d'acide, croissant en même temps que la portion d'eau qui tient ces corps en dissolution, diminue, concoure avec la force de solidité du tournesol, à ramener au bleu le tournesol qui a été préalablement rougi par la solution de butirate acide de potasse peu concentrée.

1153. Si la quantité d'eau dans laquelle du butirate de potasse avec excès d'acide est dissous a tant d'influence sur l'action du papier de tournesol, l'espèce de réactif coloré que l'on emploie en général pour constater la neutralité dans les sels en a une très grande sur les résultats, ainsi que je l'ai constaté il y a long-temps; la liaison des faits qui le prouvent avec l'observation précédente m'engage à les rappeler ici. Une même solution saline est acide à un réactif et alcaline à un autre; par exemple, le papier de tournesol plongé dans la solution d'acétate de plomb, d'hydrochlorate de protoxyde d'étain devient rouge, tandis que l'extrait de campêche versé dans ces solutions les fait passer au bleu, ce qui indique un excès de base. Ces résultats, qui paraissent contradictoires quand on envisage la neutralité d'une manière absolue,

DES STÉAR., DES MARG. ET DES OLÉAT. 425 s'expliquent aisément en considérant, dans le premier cas, la tendance des bases à se précipiter, et l'affinité de l'alcali du tournesol pour les acides acétique et hydrochlorique; et dans le second cas, la tendance des oxydes de plomb et d'étain à former avec l'hématine des composés insolubles dans l'eau.

1154. On voit donc, 1° qu'un sel avec excès d'acide peut paraître neutre au papier de tournesol; 2° qu'un sel neutre peut paraître acide à un réactif coloré, et alcalin à un autre.

### CINQUIÈME SECTION.

VUES GÉNÉRALES SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DES BASES SALIFIABLES ET DES CORPS GRAS.

1155. Après avoir décrit chaque espèce de corps gras, ainsi que les moyens de les préparer, je me suis occupé des changements que les stéarines, l'oléine, la butirine, la phocénine, la cétine, éprouvent lorsqu'étant soumises à l'action des bases salifiables elles produisent des savons.

1156. On peut définir aujourd'hui exactement le sens qu'on doit attacher au mot saponification, créé pour désigner l'opération par laquelle on fait le savon, ou encore le phénomène que présente un corps gras lorsqu'il concourt avec un alcali à produire du

## 426 LIV. VI. ACTION RÉCIPROQUE

savon. Les savons étant des réunions de stéarate, de margarate et d'oléate, et ces composés étant toujours préparés en grand avec les huiles et les graisses formées de stéarine et d'oléine, corps qui ne sont point acides aux réactifs colorés, il s'ensuit que la saponification est une opération par laquelle, au moyen d'un alcali, on obtient de certains corps gras non acides, des corps gras acides, ou qu'elle est le phénomène que présentent des corps gras non acides lorsqu'ils manifestent l'acidité après avoir été soumis à l'action d'un alcali. Mais si on fabriquait des savons en unissant directement un alcali avec des acides stéarique, margarique ou oléique, la définition précédente ne serait plus applicable ; et, en effet, ce n'est point là une saponification, c'est la même opération que la combinaison d'un acide quelconque avec une base pour former un sel, et d'ailleurs, dans les ateliers, on n'a jamais formé de savon par l'union directe des acides dont je viens de parler avec la potasse ou la soude : conséquemment ce qui constitue la saponification, c'est moins le savon qui en est le résultat, que l'acidité que manifeste une matière grasse, après qu'elle a été soumise à l'action d'une base alcaline.

1157. Nous avons vu que trois sortes de corps sont nécessaires à la saponification, 1° un corps gras de la nature des deux stéarines, de l'oléine, de la cétine, de la phocénine, de la butirine et de l'hircine; 2° une base salifiable; 3° de l'eau. DES BASES SALIF. ET DES CORPS GRAS. 427 Nous avons vu en outre que cette opération s'effectue sans le contact de l'oxygène atmosphérique. J'ai envisagé la saponification sous deux rapports généraux, 1° relativement aux corps gras, 2° relativement aux bases salifiables.

# A. De la saponification envisagée relativement aux corps gras.

1158. En comparant la composition élémentaire des graisses d'homme, de porc et de mouton, celle de la cétine avec la composition des produits de leur saponification, on voit que la masse et la proportion des éléments de ces produits représentent, aussi exactement qu'on peut l'espérer dans l'état actuel de la science, la composition que j'ai assignée aux corps d'où ils proviennent.

1159. On voit encore que dans la saponification des graisses, celles-ci se partagent en deux portions très inégales, 1° l'une qui s'élève au moins aux  $\frac{92}{100}$ du poids des graisses, et qui est formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène : ces deux derniers sont dans un rapport peu différent de celui où ils se trouvent dans les graisses ; mais leur proportion relativement à l'oxygène est plus forte que dans cette dernière ; 2° l'autre portion qui est également formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, et qui fixe de l'eau pour constituer la glycérine d'une densité de 1,27. 1160. Les analyses élémentaires de la stéarine de mouton et de l'oléine que j'ai faites, s'accordent avec ce que je viens de dire. En effet :

1° La stéarine de mouton contient moins d'oxygène, et, proportionnellement au carbone, plus d'hydrogène que l'oléine.

2° La stéarine de mouton en se saponifiant donne plus d'acides gras et moins de glycérine que l'oléine, et la stéarine donne beaucoup moins d'acide oléique que l'oléine.

1161. Or ces résultats sont conformes d'une part avec la composition de la glycérine et celle des acides gras, et d'une autre part avec mes observations sur la saponification des graisses.

1162. L'analyse élémentaire de la cétine s'accorde pareillement bien avec celle des produits de sa saponification; dans cette opération, tout son oxygène fixe du carbone et de l'hydrogène dans le rapport où ces corps constituent des acides margarique et oléique, tandis que le reste de ces combustibles, dans la proportion des éléments de l'hydrogène percarburé, en fixant une portion de l'eau qui tient la potasse en solution, forme de l'éthal. J'ai considéré comme accidentel à l'opération la production d'une quantité de matière soluble qui ne s'élève pas à  $\frac{1}{100}$  du poids de la cétine qui a été saponifiée. La grande masse de matière qui n'entre pas dans la composition des acides, et qui forme l'éthal, c'est-à-dire une substance qui n'est pas

DES BASES SALIF. ET DES CORPS GRAS. 429 susceptible de neutraliser les acides, ni de se dissoudre dans l'eau, peut, à un certain point, expliquer pourquoi, dans la même circonstance, la cétine se saponifie plus lentement que les stéarines et l'oléine.

1163. Je terminerai mon résumé sur la saponification envisagée sous le rapport des corps gras, en rappelant que si la cholestérine n'est pas susceptible d'être saponifiée, cela tient très probablement à la petite quantité d'oxygène qu'elle contient, et à ce que son carbone est à son hydrogène dans un rapport beaucoup plus grand que dans l'hydrogène percaburé. Or, dans les corps gras saponifiables, le carbone est à l'hydrogène dans un rapport assez approché de celui où se trouvent ces éléments dans l'hydrogène percarburé.

# B. De la saponification envisagée relativement aux bases salifiables.

1164. En considérant la saponification sous le rapport des alcalis qui la déterminent, j'ai examiné quelles sont les bases salifiables susceptibles de convertir en savons les stéarines et l'oléine, quelle est la quantité de ces corps qu'un poids déterminé de potasse est capable de saponifier, et enfin s'il est possible d'opérer la saponification par des sous-sels.

1165. Le premier examen m'a donné lieu d'ob-

## 430 LIV. VI. ACTION RÉCIPROQUE

server que toutes les bases salifiables qui ont servi à mes expériences peuvent former trois groupes relativement à leur manière de se comporter avec les stéarines et l'oléine. Le premier groupe comprend des bases qui, comme l'alumine, à l'état humide, ne contractent aucune union avec ces substances; car après les avoir incorporées ensemble, il suffit de les exposer à l'action de l'eau bouillante pour que la plus grande partie des stéarines et de l'oléine vienne surnager, tandis que l'alumine reste au fond de l'eau. Le deuxième groupe comprend des bases qui s'incorporent avec les stéarines et l'oléine assez fortement pour que l'on ne puisse les en séparer quand on met les matières dans l'eau bouillante; telle est la magnésie, lorsque son action n'a pas été assez prolongée pour opérer la saponification. Enfin le troisième groupe comprend les bases qui sont susceptibles de convertir en peu de temps les stéarines et l'oléine en savon et en glycérine. Nous avons vu que la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, c'est-à-dire les bases alcalines fixes qu'on a regardées comme les plus énergiques, opèrent la saponification en produisant la même quantité de glycérine et la même proportion d'acides gras fixes. L'oxyde de zinc et l'oxyde de plomb, qui jouissent éminemment de l'alcalinité par la manière dont ils neutralisent les acides, présentent des résultats semblables; cela montre que la préparation des emplâtres par

DES BASES SALIF. ET DES CORPS GRAS. 431 l'oxyde de plomb n'est qu'une saponification. Il est remarquable que la saponification soit également produite et par des bases qui forment des savons solubles, et par des bases qui en forment d'insolubles; mais ce qui a lieu de surprendre, c'est que la magnésie n'opère que difficilement la saponification, quoiqu'elle ait des caractères alcalins très prononcés. L'ammoniaque liquide se comporte de la même manière; mais cela doit moins étonner, puisque sa volatilité ne permet pas qu'on expose les corps au feu.

1166. Embrassons maintenant d'un même coup d'œil les deux éléments de la saponification que nous venons de considérer isolément.

1167. D'une part les stéarines et l'oléine, soit isolées, soit combinées entre elles, et formant alors des suifs, des graisses ou des huiles, et d'une autre part la cétine, loin d'avoir une action acide sur les réactifs colorés, n'ont pas même d'affinité, ou n'en ont qu'une extrêmement faible pour les bases salifiables capables d'en opérer la saponification. Mais l'analyse élémentaire de ces substances, comparée à celle des produits de leur saponification, fait voir la possibilité que les  $\frac{9}{10}$  des stéarines et de l'oléine passent à l'état acide, le  $\frac{1}{10}$  restant étant de la glycérine; que les  $\frac{6}{10}$  de la cétine passent de même à l'état acide, tandis que le reste de la cétine, en fixant de l'eau, forme de l'éthal. Dès lors on conçoit comment l'action d'un alcali, en chan-

### 432 LIV. VI. ACTION RÉCIPROQUE

geant l'état d'équilibre où de certaines proportions d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, constituent des corps qui n'ont pas d'affinité pour ces alcalis, peut déterminer un nouvel équilibre où ces mêmes proportions d'éléments constituent des corps doués de l'acidité.

1 168. J'ajouterai qu'une quantité donnée d'alcali ne peut développer dans un corps gras saponifiable, que la proportion de matière acide capable de former avec l'alcali une combinaison neutre. Ainsi la potasse, chauffée avec une quantité de graisse telle qu'en se saponifiant complètement elle produirait avec l'alcali un sur-savon, ne produit qu'un savon neutre; conséquemment il n'y en a que la moitié qui se saponifie, l'autre moitié reste là pour démontrer que la force alcaline est la cause de la saponification.

1169. Enfin un résultat curieux, c'est que la force alcaline du sous-carbonate de potasse, quoique en partie affaiblie par l'acide carbonique, est encore assez puissante pour développer l'acidité dans la graisse soumise à son contact. Si la température n'est pas trop élevée, il n'y a que la moitié de la potasse qui opère la saponification, l'autre moitié retient tout l'acide carbonique à l'état de carbonate neutre.

# APPLICATIONS DE MES RECHERCHES.

SIXIÈME SECTION.

# APPLICATIONS DE MES RECHERCHES.

1170. Les analyses que j'ai faites d'un grand Applications nombre de corps gras font voir que les graisses les plus abondantes en stéarines sont celles qui contiennent le plus de matière combustible.

1171. La possibilité de séparer aisément une portion de l'oléine des graisses abondantes en stéarines donne le moyen d'augmenter les qualités du suif ; celui-ci en perdant de l'oléine, perd de sa couleur et de son odeur, les principes colorant et odorant se trouvant surtout dans l'oléine ; il devient aussi moins fusible, et par là il est moins susceptible de tacher les étoffes sur lesquelles il peut être accidentellement répandu; mais, lors même qu'on parviendrait à en séparer toute l'oléine, il n'aurait point encore les propriétés de la cire, car je démontrerai plus tard que cette substance est absolument distincte des corps auxquels on l'a généralement assimilée. Je ferai observer que l'espoir que plusieurs personnes m'ont dit avoir de convertir le suif en cire au moyen de l'acide nitrique ne s'accorde point avec mes expériences; car, lorsqu'on opère comme je l'ai fait (46), l'acide nitrique, en brûlant du carbone et de l'hydrogène, tend à faire prédominer l'oxygène dans le corps

bustion.

gras soumis à son action; or ce résultat est contraire à celui qu'il faudrait obtenir pour changer le suif en cire.

1172. Les expériences sur la conversion des cadavres en gras, que la nature de l'adipocire m'a suggérées, ont prouvé qu'il n'y a pas, ou que très peu d'avantages à opérer cette conversion en grand, par la raison que les parties grasses des cadavres contribuent seules à la formation de l'adipocire. J'ai constaté que la quantité d'adipocire qu'on obtient de l'albumine, du tissu jaune élastique, du tendon, de la fibre musculaire, etc., est plus petite que la quantité de matière grasse qu'on sépare de ces mêmes substances au moyen de l'alcool et de l'éther sulfurique, et je me suis assuré en outre que ces dissolvants extraient simplement la matière grasse qu'ils tiennent en dissolution; conséquemment ils n'en déterminent pas la formation comme on l'a prétendu. Il en est de même lorsque l'acide nitrique est chauffé avec les substances azotées précitées et le gluten; il met à nu la matière grasse contenue dans ces substances, en l'altérant plus ou moins. Les expériences dont je parle, ainsi que les conséquences nombreuses qu'on en déduit, seront exposées fort en détail dans mes recherches sur les matières azotées d'origine animale; j'y prouverai que dans l'économie animale les muscles ne se changent point en adipocire, ni même en graisse.

### APPLICATIONS DE MES RECHERCHES.

1173. Dès que j'ai eu découvert que les parties Applications grasses des savons sont douées de l'acidité et qu'elles se réduisent en trois acides différents, le stéarique, le margarique et l'oléique, j'ai vu que l'art du savonnier recevait de ces connaissances une précision qu'il n'avait pu avoir tant que la nature des savons n'avait pas été parfaitement connue. En effet, ces composés, une fois rangés parmi les sels, entraient dans la classe des combinaisons qui sont assujetties à des proportions définies, et dès lors on devait espérer qu'en en étudiant la fabrication avec les lumières de la science, on parviendrait à la placer sur la même ligne que la fabrication de l'alun, du sulfate de fer, etc. Mais, pour arriver à ce point, il fallait déterminer les propriétés des corps gras avant la saponification, fixer la proportion des produits de cette opération, en déterminer toutes les circonstances essentielles. Après avoir fait ces recherches sur un même corps gras, il fallait les répéter sur des corps de la même série, afin d'expliquer cette diversité qu'on remarque dans les propriétés des savons. Ces composés diffèrent principalement sous deux rapports : 1° ils sont durs ou mous; 2° ils ont une odeur plus ou moins forte, ou bien ils sont dépourvus de cette propriété. Je vais les examiner sous ces deux points de vue.

savonnier.

## A. Des savons considérés sous le rapport de leur degré de dureté ou de mollesse.

1174. On appelle savons durs ceux qu'on obtient en saponifiant l'huile d'olive, et surtout les graisses animales, par la soude; et savons mous ceux qu'on obtient en saponifiant par la potasse les huiles de graines en général, et les huiles animales plus ou moins fluides.

1175. Quand on cherche en quoi consiste la propriété qu'ont les savons d'être durs ou mous, on trouve que ces propriétés dépendent de la manière dont ils agissent sur l'eau. En effet les savons durs perdent la plus grande partie de leur eau de fabrication par l'exposition à l'air, et quand ils l'ont perdue ils ne se dissolvent que lentement dans l'eau froide, et sans s'y délayer. Les savons mous, au contraire, ne peuvent jamais être séchés par leur exposition à l'air, ils retiennent plus ou moins d'eau qui les rend mous ou gélatineux; et si, lorsqu'on les a séchés au moyen de la chaleur, on les met dans l'eau froide, ils sont dissous par ce liquide ou s'y délaient plus ou moins.

1176. Si on cherche maintenant pourquoi un savon est plus ou moins soluble dans l'eau, on en trouvera les causes, 1° dans la *nature de sa base alcaline*; 2° dans celle de la *matière grasse* qui est *unie à cette base*. Examinons successivement l'influence de ces deux causes.

### APPLICATIONS DE MES RECHERCHES.

1177. Elle est démontrée par les expériences suivantes. Que l'on saponifie le même corps gras par la potasse et ensuite par la soude, et on observera constamment que le savon de soude est moins soluble dans l'eau froide que le savon de potasse.

1178. Si la base alcaline seule avait de l'influence pour constituer les savons durs ou mous, il est évident que tous les corps gras saponifiés par la potasse donneraient des savons mous, tandis qu'ils en donneraient de durs quand ils le seraient par la soude. Or c'est ce qui n'arrive pas : car l'huile d'olive, et surtout les graisses animales peu fusibles, donnent avec la soude des savons qui sont beaucoup plus durs que les savons d'huiles de graines et d'huiles animales à base de soude, et en second lieu ces mêmes huiles forment avec la potasse des savons beaucoup plus mous que ne le sont les savons d'huile d'olives et de graisses animales peu fusibles à base de potasse : mes recherches expliquent complètement ces résultats. Rappelons d'abord l'action de l'eau froide sur les savons, ou plutôt sur les sels que les acides stéarique, oléique et margarique forment avec la soude et la potasse.

1179. Le stéarate de soude peut être considéré comme le type des savons durs; il ne paraît pas éprouver d'action de la part de 10 fois son poids d'eau : le stéarate de potasse produit un mucilage épais avec la même proportion d'eau. L'oléate de 1º Influence de la base alcaline.

437

2º Influence de la matière grasse qui est unie à l'alcali. soude est soluble dans 10 fois son poids d'eau; l'oléate de potasse forme une gelée avec le double de son poids d'eau, et une dissolution avec quatre fois son poids. Il est assez déliquescent pour que 100 parties absorbent dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à la température de 12°, 162 parties de ce liquide.

1180. Les combinaisons de l'acide margarique avec la soude et la potasse ne diffèrent de celles de l'acide stéarique avec les mêmes bases qu'en ce que l'eau exerce une action plus forte sur les premières combinaisons que sur les secondes.

1181. Les stéarates, les margarates et les oléates de potasse ou de soude peuvent s'unir ensemble en toutes sortes de proportions.

1182. On explique très bien les différences que présentent les savons sous le rapport de la solidité ou de la mollesse, avec les notions précédentes et les résultats suivants que l'analyse m'a donnés.

1° Les savons de graisse humaine, d'huiles végétales¹, sont formés d'oléates et de margarates unis en des proportions très variables : on remarque en outre que les savons sont d'autant plus mous qu'ils contiennent plus d'oléate et conséquemment moins de margarate.

2° Les savons des graisses de mouton, de bœuf

¹ Je ne parle ici que des savons formés avec *des corps gras végétaux* plus ou moins fluides.

### APPLICATIONS DE MES RECHERCHES.

et de porc, le savon de beurre, abstraction faite des sels odorants qu'ils peuvent contenir, sont formés, non seulement de margarate et d'oléate comme les précédents, mais encore de stéarate. L'on observe que leur dureté est d'autant plus grande que le stéarate est plus abondant relativement à l'oléate.

1183. D'un autre côté, mes expériences ayant appris que ce sont principalement les stéarines qui donnent les acides stéarique et margarique, et l'oléine qui donne l'acide oléique, il s'ensuit, 1° que, d'après la proportion des stéarines à l'oléine contenues dans les corps gras saponifiables, proportion qu'on peut conclure du degré de fusibilité de ces substances, il est possible de prévoir le degré de dureté ou de mollesse des savons que ces corps produiront ; 2° qu'il est facile d'imiter un savon donné, en prenant des stéarines et de l'oléine dans des proportions telles que les acides stéarique, margarique et oléique qu'elles sont susceptibles de former par l'action des alcalis, soient entre eux dans le même rapport que celui où ces acides se trouvent dans le savon qu'on se propose d'imiter. Ainsi, en ajoutant à des huiles qui ne donneraient que des savons mous avec la soude, des corps abondants en stéarine, tels que la cire du myrica cerifera, une substance produite en abondance par un arbre d'Afrique, qui m'a été remise par un savant voyageur anglais, on peut imiter le savon d'huile d'olive,

### LIV. VI.

savon qui ne diffère bien essentiellement des savons d'huiles de graines ' qu'en ce qu'il contient moins d'acide oléique.

1184. Il est évident que ces notions sont la base de l'art du savonnier, et qu'elles lui donnent un degré de précision qu'il ne pouvait avoir tant qu'on a ignoré l'analyse de la partie grasse des savons en trois acides, et pourquoi les corps gras saponifiables produisent des savons durs ou des savons mous.

### B. Des savons considérés sous le rapport de l'odeur.

1185. Les savons sont ou *inodores*, comme ceux de graisse humaine, de graisse de porc, ou *odorants*, comme ceux de beurre, d'huile de dauphin, de suif. Les odeurs des savons sont dues à des principes absolument distincts des acides stéarique, margarique et oléique; car,

D'une part, en décomposant ces savons dissous dans l'eau par l'acide tartarique ou phosphorique, et en soumettant à la distillation les liquides aqueux filtrés, on observe, 1° que le produit provenant du

¹ Je ne parle ici que des huiles de graines qu'on emploie le plus ordinairement dans la fabrication des savons mous, car j'ai trouvé des huiles extraites de semences végétales qui m'ont présenté des substances grasses différentes de la stéarine et de l'oléine.

APPLICATIONS DE MES RECHERCHES.

savon de beurre contient des acides butirique, caproïque et caprique; 2° que le produit du savon d'huile de dauphin contient de l'acide phocénique '; 3° que le produit du savon de suif contient de l'acide hircique.

D'une autre part, en lavant suffisamment les acides stéarique, margarique et oléique, on finit par amener ces acides à un tel état de pureté qu'en les unissant à la potasse et à la soude, ils forment des savons absolument inodores. C'est ce que j'ai particulièrement constaté pour la partie grasse du savon de beurre².

1186. Les applications que je viens de faire démontrent à la fois combien des recherches en apparence purement spéculatives, sont susceptibles d'éclairer les arts, et combien il était nécessaire, avant de faire les applications dont j'ai parlé, d'entreprendre ce grand nombre d'expériences auxquelles j'ai soumis les corps gras saponifiables, ainsi que les produits de leur saponification.

' Quand cet acide est altéré, il communique au produit ou plutôt au savon une odeur de cuir apprêté à l'huile de poisson.

* Il est difficile d'enlever toute l'odeur à la partie grasse du savon d'huile de dauphin, parce que sa liquidité, et sa légèreté par rapport à l'eau, s'opposent au contact intime des deux liquides.

## SEPTIÈME SECTION.

CONJECTURES SUR LA COMPOSITION DE PLUSIEURS ESPÈCES DE CORPS GRAS.

Conjectures sur les propriétés des espèces de corps gras saponifiables à l'état présumé de pureté

1187. Dans tout ce qui a été dit jusqu'ici, j'ai cherché à établir le plus de rapports possibles entre les faits, je me suis efforcé, dans le petit nombre d'explications que j'ai données, de me tenir dans les limites de l'expérience; il n'est pas inutile maintenant d'exposer, sur la nature de plusieurs espèces de corps gras, quelques conjectures parmi lesquelles il en est qui se présentent si naturellement à l'esprit qu'on aurait lieu de s'étonner de ne les pas trouver dans cet ouvrage.

1188. Les produits de la saponification de 100 parties de stéarine et de 100 parties d'oléine, de graisse humaine, sont :

Second Provide College Phillip	S	téarine	,			Oléine.
Glycérine		8,5				9,80
Acide margar. fusib. à 55°	•	80,0			•	22,08
Acide oléique liquide à o.		16,4				75,92

Ce sont les mêmes produits, avec cette différence que la stéarine donne un peu moins de glycérine, et, par rapport à l'acide oléique, beaucoup plus d'acide margarique que l'oléine. D'une autre part

### ESPÈCES DE CORPS GRAS.

nous avons vu (1121) qu'il est bien probable que la stéarine sur laquelle j'ai opéré retenait de l'oléine; de même que l'oléine retenait de la stéarine (1122). D'après ces considérations il est permis de croire que ces substances, à l'état de pureté, donneraient 1° la stéarine, de la glycérine et de l'acide margarique ', 2° l'oléine, de la glycérine et de l'acide oléique.

1189. Par la même raison, la stéarine de mouton pure donnerait de la glycérine et de l'acide stéarique.

1190. La phocénine et la butirine ont donné, par la saponification de 100 parties,

Butirine.
Glycérine

1191. Dans la manière de voir précédemment énoncée, il serait conforme à l'analogie de considérer,

en éthal. Il existe

1° La phocénine, telle qu'elle a été décrite, comme formée d'oléine et d'une autre substance qui serait caractérisée par la propriété de se changer, sous l'influence alcaline, en glycérine et en acide phocénique, ce serait donc la *phocénine pure*;

2° La butirine, telle qu'elle a été décrite, comme

¹ Si l'acide margarique est réellement distinct de l'acide stéarique, il faudra nommer la stéarine qui le fournit *margarine*, et conserver le nom de stéarine à la stéarine de mouton. formée de cinq principes immédiats: 1° d'oléine; 2° de stéarine; 3° d'une substance qui se convertirait, par l'action alcaline, en glycérine et en acide butirique, ce serait la *butirine* pure; 4° d'une substance qui se convertirait, par la même action, en glycérine et en acide caproïque, ce serait la *caproïne*; 5° d'une substance qui se convertirait, par la même action, en glycérine et acide caprique, ce serait la *caprine*.

1192. Enfin, toujours dans la même hypothèse, on pourrait considérer la cétine comme formée de deux principes immédiats, dont l'un serait caractérisé par la propriété de se convertir, dans la saponification, en acide margarique et en éthal ; tandis que l'autre le serait par la propriété de se convertir en acide oléique et en éthal. Il existe d'ailleurs, pour la purification de la cétine, les mêmes difficultés que pour celle de la stéarine et de l'oléine (1121).

Conjectures sur la composition immédiate des espèces de corps gras saponifiables

1193. Les conjectures précédentes sont de nature à être confirmées par l'expérience, parce qu'il n'est pas absurde de penser qu'on trouvera un jour dans les êtres organisés des stéarines, de l'oléine, de la cétine, etc., absolument pures, ou qu'on parviendra à obtenir ces substances à cet état par le moyen des procédés chimiques. Mais les conjectures suivantes, relatives à l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses qu'on ne

## ESPÈCES DE CORPS GRAS.

pourra guère démontrer complètement : malgré cela je les expose, dans la persuasion où je suis qu'elles sont susceptibles de suggérer de nouvelles recherches.

1194. Nous avons vu que la phocénine et la butirine, qui ne sont pas acides, donnent, quand on les traite par la potasse, des acides et de la glycérine ; qu'exposées à l'action simultanée de l'air et de la chaleur, elles deviennent odorantes et susceptibles de céder à la magnésie les principes de leur odeur. Les éthers végétaux et l'éther nitreux, qui passent pour être des combinaisons d'acides et d'alcool, présentent des propriétés analogues. Ils ne sont point acides; quand on les traite par la potasse, ils se réduisent en alcool et en acides ; exposés à l'action de l'air et de la chaleur, une portion de leur acide est mise à nu. D'après ces analogies, n'a-t-on pas quelques raisons pour considérer la phocénine et la butirine comme des combinaisons d'acides odorants et de glycérine anhydre, ou plutôt d'une substance formée d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, qui, en fixant de l'eau, constitue la glycérine?

1195. Si on admet le rapprochement que je fais entre la composition immédiate des éthers végétaux et celle de la phocénine et de la butirine, on ne peut s'empêcher de l'étendre aux stéarines et à l'oléine; car celles-ci ont la plus grande analogie avec la phocénine et la butirine, par la manière dont elles se comportent, non seulement lorsqu'elles sont exposées à l'action des alcalis, mais encore lorsqu'elles le sont à l'action de l'oxygène et à celle de l'acide sulfurique concentré. En effet,

(a) Les stéarines et l'oléine, sous l'influence alcaline, se changent en glycérine et en acides gras fixes, comme la phocénine et la butirine se changent en glycérine et en acides gras volatils.

(b) Les stéarines et l'oléine, exposées à l'action de l'oxygène, deviennent acides; et si alors il se produit des acides volatils et un produit aromatique non acide, il se manifeste des acides gras fixes, comme il se manifeste des acides phocénique et butirique lorsque la phocénine et la butirine sont exposées à l'action de l'oxygène. (Voyez la note 2 à la fin du volume.)

(c) Lorsqu'on met les stéarines et l'oléine avec l'acide sulfurique concentré, il se manifeste des acides gras fixes et peut-être de la glycérine (V. la note 3 à la fin du vol.); de même qu'en exposant la phocénine et la butirine à l'action de l'acide sulfurique concentré, il se manifeste des acides phocénique et butirique et peut-être de la glycérine. (V. la note 4 à la fin du vol.)

1196. A la vérité, on peut opposer à cette opinion plusieurs objections que je suis d'autant moins disposé à taire, qu'en 1814, dans mon troisième mémoire sur les corps gras', où je traitai le même

Annales de Chimie, tome 94, page 115.

ESPÈCES DE CORPS GRAS.

sujet, ces objections me parurent alors assez fortes pour me faire penser qu'il était plus naturel de considérer la glycérine et les acides gras fixes, produits de la saponification des stéarines et de l'oléine, comme des substances de nouvelle formation, que de les considérer comme les principes immédiats des stéarines et de l'oléine; mais à cette époque je ne connaissais ni la phocénine ni la butirine, j'ignorais l'analogie qu'il y a entre les résultats de l'action de l'oxygène sur les corps gras saponifiables, et les résultats de l'action des alcalis sur les mêmes corps. Au reste, je vais rapporter les objections que j'ai faites à l'opinion qui me semble aujourd'hui la plus probable, avec les réponses qui me paraissent en atténuer la force.

(a) Les acides stéarique, margarique et oléique sont insolubles dans l'eau; la glycérine s'y dissout très bien; comment se fait-il que l'eau n'enlève pas ce principe aux acides qu'on y suppose combinés? C'est par la raison que l'eau froide n'enlève pas la potasse au bistéarate et au sursiliciate de cette base.

(b) Pourquoi les acides stéarique, margarique et oléique, etc., qui sont solubles en toutes proportions dans l'alcool d'une densité de 0,821 bouillant, forment-ils avec la glycérine anhydre, qui est soluble dans le même liquide (au moins quand elle est hydratée), des combinaisons qui n'y sont pas très solubles? C'est par la raison que l'acide

sulfurique et la potasse forment un sel neutre peu soluble dans l'eau ; que l'acide acétique et l'alcool forment un étherpeu soluble dans le même liquide, et cependant l'acide sulfurique et la potasse, l'acide acétique et l'alcool, sont très solubles dans l'eau.

(c) Les acides stéarique, margarique, oléique, etc., ayant une action énergique sur le tournesol, pourquoi la glycérine, douée d'une affinité sensible pour la potasse, et qui par là semble être acide plutôt qu'alcaline, neutralise-t-elle l'action des acides gras sur le tournesol? C'est par la raison que l'alcool forme avec les acides nitreux, acétique, citrique, des éthers qui ne sont pas acides.

(d) Comment se fait-il que les acides stéarique, margarique, oléique, etc., mis en contact avec la glycérine, ne reproduisent pas des stéarines, de l'oléine, etc.? C'est qu'en présentant ces corps l'un à l'autre, ils sont à l'état d'hydrate, que dès lors leur affinité mutuelle n'est pas assez forte pour qu'ils se dépouillent des proportions d'eau qui sont étrangères à la composition des stéarines, de l'oléine, etc. Au reste, l'acide acétique, l'acide benzoïque, etc., mis en contact avec l'alcool, soit à chaud, soit à froid, ne produisent jamais d'éther tant qu'ils ne sont pas sous l'influence d'un acide minéral.

(e) Pourquoi la saponification ne s'opère-t-elle pas instantanément lorsqu'on présente aux matières saponifiables une base alcaline? Sans prétendre répondre à cette objection de manière à la

## ESPÈCES DE CORPS GRAS.

détruire, cependant on peut considérer comme un obstacle assez puissant à la saponification la difficulté d'établir un contact intime suffisamment prolongé entre deux liquides qui se mêlent difficilement.

1197. Enfin, j'ajouterai que les propriétés de la glycérine anhydre peuvent être très différentes de celles que nous lui connaissons après qu'elle a fixé de l'eau; car les matières organiques sont susceptibles de s'unir à l'eau en des proportions définies de deux manières : 1° en conservant plus ou moins leurs propriétés principales, comme un sel minéral anhydre qui fixe de l'eau de cristallisation; 2° en acquérant des propriétés absolument distinctes de celles qu'elles avaient avant de s'être combinées avec ce liquide, comme l'amidon qui, sous l'influence de l'acide sulfurique faible, en fixant de l'eau, se convertit en sucre de raisin.

1198. Au reste, quelle que soit celle des deux opinions que l'on préfère à l'autre, je vais résumer l'explication de la saponification (a) dans l'hypothèse où les corps gras saponifiables sont considérés comme immédiatement formés d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, (b) dans l'hypothèse où ils sont considérés comme immédiatement formés d'acides gras et d'un composé qui, en fixant de l'eau, forme la glycérine ou l'éthal.

## De la saponification dans la première hypothèse.

1199. Les stéarines, l'oléine, la phocénine, la butirine, l'hircine, sont formées d'oxygène, de carbone et d'hydrogène dans des proportions telles, qu'une portion de leurs éléments représente un acide gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion + de l'eau réprésentent la glycérine. La cétine est formée des mêmes éléments, dans des proportions telles, qu'une portion représente une matière acide grasse fixe, tandis que l'autre portion consistant en carbone et en hydrogène (dans la proportion des éléments de l'hydrogène percarburé)+de l'eau, représentent l'éthal. Maintenant ces corps saponifiables sont-ils soumis à l'action d'une base salifiable suffisamment énergique ; l'équilibre des éléments est rompue, la force alcaline détermine l'acidité dans une portion de la masse des substances saponifiables, tandis que le reste de cette masse, en fixant de l'eau, constitue la glycérine ou l'éthal. Dans cette hypothèse, la saponification est un phénomène du même genre que celui que présentent les métaux, lorsqu'ils se dissolvent dans un acide en s'oxydant aux dépens de l'eau; il n'y a de différence que dans la nature de la force qui est développée : dans la saponification, c'est la force alcaline qui détermine le développement de la force acide; et, dans la dissolution des métaux, c'est

## ESPÈCES DE CORPS GRAS.

la force acide qui détermine le développement de la force alcaline : dans les deux cas, des sels sont formés avec des matériaux qui ne contenaient, tout développé, qu'un seul des principes immédiats des sels produits.

# De la saponification dans la seconde hypothèse.

1200. Les stéarines, l'oléine, la phocénine, la butirine, sont des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil, et de glycérine anhydre; la cétine est également une espèce de sel, mais la base qui neutralise la partie acide, au lieu d'être de la glycérine est de l'hydrogène percarburé; cette composition rapproche la cétine des éthers, qu'on regarde comme des composés d'un acide et d'hydrogène percarburé. Dans cette hypothèse, la saponification n'est que la décomposition d'un sel gras par une base salifiable qui prend la place de la glycérine anhydre ou de l'hydrogène percarburé, pendant que ces derniers corps, en fixant de l'eau, donnent la glycérine syrupeuse ou l'éthal.

FIN.

formee de

#### PREMIÈRE NOTE.

## Sur l'analyse du beurre de chèvre.

(a) Je n'ai eu que 45,5 de sels barytiques provenant de la décomposition du savon de beurre de chèvre. Cette quantité a été mise avec 125,5 d'eau à 22°. Au moment du contact il s'est dégagé une odeur mixte d'acide caproïque et d'acide hircique.

On a obtenu une 1re solution formée de

1^{er} résidu : mis avec 14g,64 d'eau, il a donné une 2^e solution formée de

2° résidu : mis avec 118,50 d'eau, il a donné une 3° solution formée de

3° résidu : mis avec 218,45 d'eau, il a donné une 4° solution formée de

Eau. . . . . . . . . . . . . . . 100 Sel.. . . . . . . . . . . . . . 0,755 4° résidu : mis avec 50^g d'eau, il a donné une 5° solution formée de

> Eau. . . . . . . . . . . . . . . 100 Sel.. . . . . . . . . . . . . . 0,50

5° résidu : sa dissolution a donné des cristaux semblables à ceux de la 5° solution ; ils y ont été réunis.

(b) Les cristaux des 5° et 6° solutions étaient semblables aux cristaux de caprate impur; et sans l'odeur très forte d'acide hircique qu'ils exhalaient, on aurait pu les confondre avec eux.

N'ayant pas eu o^g,4 de ces cristaux pour mes essais, et d'un autre côté, n'ayant fait qu'entrevoir quelques unes des propriétés de l'hirciate de baryte, et n'étant pas sûr de la capacité de saturation de son acide, il m'a été impossible de m'assurer si ces cristaux sont réellement un mélange de caprate et d'hirciate de baryte. Ce qu'il y a d'important, c'est d'avoir constaté que le principe odorant qui distingue le lait de chèvre du lait de vache se retrouve dans les sels barytiques provenant de l'analyse du savon du beurre de chèvre. Tous les faits connus actuellement s'accordent pour faire considérer ce principe odorant comme un acide dont l'odeur est celle de l'acide hircique.

### DEUXIÈME NOTE.

## Des résultats de l'action de l'oxygène sur la graisse de porc.

(a) De la graisse de porc étendue sur les parois d'un flacon à l'émeri rempli d'oxygène, a été abandonnée dans un lieu où le soleil ne donne pas. Au bout de trois ans, la plus grande partie du gaz était absorbée; et s'il s'était produit du gaz acide carbonique, ce n'était que dans une proportion extrê-

mement faible. La graisse semblait avoir perdu de sa fusibilité, car, après l'avoir fondue, elle commençait à se troubler à 35°; mais la solidification ne se faisait qu'à 27°: avant d'avoir été soumise à l'action de l'air, 27° était bien le point de solidification de la graisse, mais le trouble ne commençait qu'à 31°. Quand la graisse se figeait, elle présentait à sa surface des inégalités plus grandes qu'avant d'avoir été soumise à l'action de l'oxygène. Elle était blanche et exhalait une forte odeur de rance évidemment aromatique et acide.

(b) La graisse a été agitée à plusieurs reprises avec l'eau. Chaque fois l'eau a été filtrée après être restée vingtquatre heures en contact avec la graisse. Je vais examiner, 1° les lavages de la graisse rance, 2° la graisse rance lavée.

§ I^{er}. Lavage aqueux de la graisse rance.

(c) Il était acide et odorant. Son odeur était absolument semblable à celle de la graisse rance.

(d) Il a été distillé.

Résidu de la distillation.

(e) Ce résidu était jaune, acide et amer; il était recouvert de gouttes huileuses orangées, qui m'ont paru analogues à l'acide oléique de l'adipocire des cadavres (945). Ces gouttes ont été séparées du liquide qu'elles recouvraient; celui-ci, évaporé à siccité et repris par l'eau froide, a encore abandonné des gouttes huileuses qu'on a séparées. Après ce traitement le liquide aqueux était moins coloré, moins amer, sa saveur acide était plus franche; elle était mêlée cependant d'un goût d'empyreume. Ce liquide, évaporé, donnait un extrait orangé absolument distinct de la glyoérine, qui paraissait formé d'une substance grasse et d'une substance incristallisable. — L'extrait se séchait à l'air, sa solution aqueuse ne précipitait l'eau de baryte que très légèrement; en faisant évaporer à siccité, et traitant ce qui restait par l'alcool, celui-ci n'en-

levait qu'une trace d'un sel barytique et d'une huile acide orangée précipitable de l'alcool au moyen de l'eau.

(f) Les expériences précédentes me font considérer le résidu de la distillation (d) comme un composé d'acide oléique, de principe colorant orangé, d'un acide fixe soluble dans l'eau, uni peut-être à une substance organique non acide.

(g) Le produit de la distillation (d) avait l'odeur de la graisse rance; on l'a distillé après l'avoir neutralisé par l'eau de baryte. On a obtenu, 1° un produit volatil, 2° un résidu salin barytique.

(h) Il avait l'odeur de la graisse rance, sauf l'odeur acide de cette substance. Cette odeur était absolument semblable à celle d'un produit non acide que l'on obtient en distillant les graisses avec le contact de l'air. La dissolution aqueuse du principe odorant non acide de la graisse rance, conservée pendant quelques mois dans un flacon fermé, prenait l'odeur du fromage de Roquefort.

(*i*) Ce résidu a été traité à trois reprises par trois portions R d'eau :

Le 1er lavage était formé de

Le 2* lavage était formé de

Le 3° lavage était formé de

Eau. . . . . . . . . . . . . . 100 Sel. . . . . . . . . . . . . . . . 1,01

(k) Il semble que dans le résidu salin il y avait deux sels barytiques : cependant, comme je ne les ai pas séparés, je Résidu salin barytique.

Produit de la distillation.

Produit

volatil.

.

n'assure pas cette conclusion; j'ajouterai seulement que la matière acide des sels barytiques, isolée de la baryte, se présente à l'état d'un hydrate oléagineux semblable à l'acide caproïque hydraté. — Et s'il existe deux acides volatils dans la graisse rance, il faudrait rechercher si l'un est produit par la stéarine, et l'autre par l'oléine.

### § II. Examen de la graisse rance lavée.

(m) Elle a été traitée par son poids d'alcool d'une densité de 0,821 bouillant. — On a filtré la liqueur après qu'elle a été refroidie, et on l'a fait évaporer; il est resté un extrait huileux, liquide à 15°, visqueux au-dessous de cette température, très acide, soluble en toutes proportions dans l'alcool froid, d'une densité de 0,821. Je n'ai point examiné le résidu indissous dans l'alcool; il m'a paru formé, pour la plus grande partie au moins, de stéarine et d'oléine.

(n) L'extrait huileux (m) a cédé à l'eau bouillante une matière jaune semblable à celle qui est décrite (e): quand il a eu cessé d'en céder, on l'a dissous dans l'alcool et précipité par l'eau; celle-ci a encore dissous de la matière jaune.

(o) L'extrait huileux, après le traitement précédent, était visqueux à 15°; il semblait être formé d'une substance liquide, et d'une substance solide interposée dans la première. On l'a traité par la magnésie, au milieu de l'eau bouillante; celle-ci ne retenait presque rien en dissolution. Quant à la matière huileuse qui avait fait pâte avec la magnésie, on l'a traitée par l'alcool froid, puis par l'alcool bouillant.

Lavages alcooliques. (p) Les lavages alcooliques contenaient une graisse non acide avec un peu de savon de magnésie.

Résidu indissous par l'alcool.

(q) Ce résidu était formé de margarate et d'oléate de magnésie, et probablement de stéarate de la même base. Les

457

acides séparés de la magnésie étaient à 18°, en partie sous la forme d'aiguilles, et en partie à l'état liquide. Je me suis assuré que la matière dont je parle s'unissait à la potasse sans perdre de son poids et sans changer de fusibilité, et que le savon de potasse se convertissait dans l'eau en *matière nacrée* et en *oléate*.

(r) La graisse de porc, exposée au contact du gaz oxygène à la température ordinaire, absorbe une quantité considérable de ce gaz.

L'oléine et la stéarine se changent',

1º En principe colorant orangé,

2º En acide fixe soluble dans l'eau,

3° En une substance non acide soluble dans l'eau,

4º En un principe volatil non acide,

5° En un ou deux acides volatils, congénères des acides gras volatils qui forment le 2° genre des espèces décrites dans cet ouvrage.

C'est au principe volatil non acide, et à la matière acide volatile, que la graisse rance doit son odeur. Il est probable que tous ces principes volatils se forment dans la distillation des graisses, telle qu'on fait ordinairement cette operation.

6° En acides gras fixes.

TROISIÈME NOTE.

De l'action de l'acide sulfurique sur les stéarines et l'oléine.

### PREMIÈRE SECTION.

DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA GRAISSE DE PORC.

(a) 65,5 de graisse de porc, mêlés avec 65,5 d'acide sulfurique concentré, ont été exposés à 100° pendant quelques minutes ; les matières se sont colorées légèrement en brun, et une petite quantité de gaz sulfureux s'est dégagé.

NOTES?

450

(b) Au bout de huit jours les matières ont été étendues avec 50^g d'eau : on a séparé un *liquide acide* d'une *matière grasse*.

(c) La matière grasse mise avec 100^g d'eau a formé une émulsion homogène qui a été décomposée dès qu'on a eu neutralisé à chaud l'acide sulfurique de cette émulsion par la magnésie: la matière grasse, d'abord fluide, a pris peu à peu de la consistance en se combinant à la magnésie qu'on avait ajoutée en excès. Le savon magnésien a été lavé à l'eau bouillante.

(d) Je vais examiner, re le liquide acide (b); 2° le liquide aqueux au sein duquel la matière grasse s'était unie à la magnésie; 3° le sauon magnésien. L'eau qui avait servi à le laver a été réunie au liquide aqueux.

# § I. Le liquide acide (b),

(e) Il a été mêlé à un lèger excès d'eau de baryte, on a filtré; je n'ai pas recherché si le précipité contenait quelque autre sel insoluble que le sulfate de baryte. La liqueur filtrée, évàporée à siccité, à laissé un résidu qui a été traité par l'alcool. On a obtenu une matière indissoute et une solution alcoolique.

(f) Matière indissoute (e). C'était un sel de baryte dont l'acide me paraît analogue à l'acide sulformique, c'est pourquoi je le désignerai par le nom d'acide sulfoadipique. Cet acide est probablement formé d'acide hyposulfurique uni à une matière organique. Le sulfoadipate de baryte pesait o⁸,33, abstraction faite du sous-carbonate de daryte qui y était mêlé. Il était très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le distillait dans un tube contenant un peu d'air, on obtenait entre autres produits, 1° une vapeur acide

empyreumatique extrêmement âcre, dans laquelle on reconnaissait la présence de l'acide sulfureux et du gaz acide hydrosulfurique; 2° du soufre; 5° du sulfure de baryte mêlé de charbon. Le sulfoadipate de baryte avait une saveur d'abord piquante et ensuite légèrement douceâtre; je ne l'ai pas obtenu cristallisé. Lorsqu'on en précipitait la baryte par l'acide sulfurique, on en retirait un acide syrupeux d'une saveur très aigre qui donnait à la distillation des produits analogues à ceux du sel, avec cette différence qu'ils étaient plus âcres et plus huileux. Il restait beaucoup de charbon.

(g) Solution alcoolique (e). Évaporée à siccité, elle a laissé o^g, 20 d'un résidu qui contenait du sulfoadipate de baryte et une matière organique soluble dans l'eau et dans l'alcool, syrupeuse, douceâtre, qui peut-être était de la glycérine.

## § II. Du liquide aqueux (d).

(*h*) Il était neutre aux réactifs colorés. On l'a fait évaporer : l'alcool, appliqué au résidu de l'évaporation, a séparé du sulfate de magnésie. La solution alcoolique étendue d'eau a été concentrée puis mêlée à de l'eau de baryte; celle-ci a précipité de la magnésie et une matière organique qui était en trop petite quantité pour être examinée. Quant à la solution aqueuse, elle m'a paru formée, pour la plus grande partie au moins, de *sulfoadipate de baryte*, car cette solution évaporée a laissé 05,07 d'un résidu insoluble ou peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau, qui donnait à la distillation les mêmes produits que le sel (f).

## § III. Du savon magnésien (d).

(*i*) Il a été lavé à trois reprises par quinze fois son poids d'alcool bouillant. Les lavages ont donné un dépôt qui a été séparé par la filtration.

#### ARTICLE I.

#### Résidu indissous.

(k) Il a été décomposé par l'acide hydrochlorique ; on a obtenu 18,9 d'une matière grasse, brune, fusible à 48°, qui s'est dissoute instantanément dans la potasse très étendue. Cette matière séparée de la potasse, après avoir bouilli avec elle, avait la même fusibilité qu'auparavant, ainsi que le même poids; ce qui prouve qu'elle était entièrement acide. Elle faisait une émulsion avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique et hydrochlorique. Cette émulsion était décomposée, 1° par la concentration, 2º par la neutralisation de l'acide sulfurique ou hydro-chlorique, 3° par un excès d'acide sulfurique ou hydrochlorique. La matière grasse était en grande partie formée d'acide margarique, d'acide oléique, et probablement d'acide stéarique, et d'une substance qui communiquait à ces trois acides la propriété de faire émulsion avec l'eau acidulée. Cette dernière substance contenait probablement de l'acide hyposulfurique, car elle donnait à la distillation beaucoup d'acide hydrosulfurique, et sa combinaison avec la baryte donnait beaucoup de sulfure quand on la chauffait au rouge.

#### ARTICLE II.

#### Dépôt (i).

(l) C'était un savon magnésien dont les acides gras pesaient 0,⁸95, étaient fusibles à 47°, et n'avaient point la propriété de faire émulsion avec l'eau acidulée, soit à chaud soit à froid. Ils ne donnaient pas ou presque pas de produit sulfuré à la distillation.

#### ARTICLE III.

### Matière restée en solution dans l'alcool refroidi.

(m) Cette matière, après avoir été séparée de l'alcool, n'a rien cédé à l'eau, si ce n'est une trace d'un sel magnésien. Traitée par l'alcool froid, on en a séparé une matière insoluble pesant 0⁸, 18, dont la composition était analogue à celle du *dépôt* (l). Quant à la solution alcoolique, elle a laissé après l'évaporation 1⁸,60 d'une *substance rougeâtre* qui a cédé à l'acide hydrochlorique 0⁸,03 de magnésie : on n'a pas recherché si l'acide n'avait dissous absolument que de la magnésie.

(n) Elle était orangée, elle faisait émulsion avec l'eau acidulée chaude; elle absorbait l'eau froide. Quand on la laissait refroidir, après l'avoir fondue, elle se congelait à 29°,5, ou plutôt à cette température elle prenait beaucoup de consistance sans devenir absolument solide.

(o) o^g,5 de cette substance ont été chauffés dans l'eau; ils se sont fondus sans que l'eau ait paru agir dessus, ayant ajouté de l'eau de baryte sur-le-champ la matière grasse a pris de la consistance, parce qu'elle s'est combinée à l'alcali. Cependant la combinaison est devenue fluide sans que l'eau bouillît; on a décanté l'eau de baryte qui était en excès, on a lavé la matière insoluble avec l'eau bouillante, puis avec l'alcool bouillant.

(p) Résidu indissous par l'eau et l'alcool. La baryte ayant été séparée de ce résidu par l'acide hydrochlorique, on a obtenu une matière d'un rouge orangé qui avait les propriétés suivantes : elle était fusible à 28°, elle absorbait l'eau froide; elle faisait avec l'eau acidulée une émulsion décomposable par la concentration, les acides et la magnésie. Elle était soluble dans l'eau de potasse, et en se combinant à cet al-

Propriétés de la substance rougeâtre privée de magnésie pesant 1,57.

cali elle n'éprouvait aucun changement de fusibilité; sa dissolution alcaline laissait précipiter du bimargarate de potasse mêlé peut-être de bistéarate. La matière d'un rouge orangé donnait beaucoup d'acide hydrosulfurique à la distillation; je pense qu'elle différait de *la matière grasse*, brune, fusible à  $48^{\circ}(k)$ , en ce qu'elle contenait de plus grandes proportions d'acide oléique et de la substance que j'ai considérée comme formée d'acide hyposulfurique et d'une matière organique; j'ignore les rapports que cette substance pouvait avoir avec l'acide sulfoadipique.

(q) Lavage aqueux du résidu (p). Il contenait de la baryte unie à une matière qui donnait à la distillation des produits sulfurés.

(r) Lavage alcoolique du résidu (p). Il contenait une portion de matière analogue au résidu (p).

Conséquences. La graisse de porc traitée par son poids d'acide sulfurique a donné :

1° De l'acide sulfoadipique, qui est incristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool; qui donne des produits sulfurés par la distillation, et qui forme avec la baryte un sel soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool.

2° Une matière soluble dans l'eau et l'alcool, incristallisable, douceâtre. Je suis d'autant plus porté à croire que cette matière était de la glycérine, que la graisse de porc traitée par la moitié de son poids d'acide sulfurique a fourni une substance qui a les plus grandes analogies avec la glycérine, Comme cette dernière elle conservait sa liquidité dans le vide sec; sa saveur était douce; cependant elle avait un arrièregoût piquant qu'elle devait à une petite quantité de sulfoadipate de baryte qu'on y découvrait par la distillation. Si je n'avais pas trouvé ce sel dans la substance dont je parlé, j'aurais prononcé sans hésitation son identité avec la glycérine. 3° De l'acide margarique.

4º De l'acide oléique.

5° De l'acide stéarique : mais ce dernier n'a pas été isolé des deux précédents.

6° Une substance organique combinée probablement à de l'acide hyposulfurique. C'est elle qui donnait aux acides précédents la propriété de faire émulsion avec l'eau acidulée. Le temps ne m'a pas permis de l'isoler de ces acides ; cependant j'aurais bien désiré savoir si elle est réellement distincte de l'acide sulfoadipique, comme il le paraîtrait d'après ce résultat, que quand on la traite par la baryte ainsi que les acides gras qui l'accompagnent, la combinaison de cette substance avec la baryte reste pour la plus grande partie unie ou mélangée avec le savon bary tique forme par les acides gras; et si, dans le cas où la substance est distincte de l'acide sulfoadipique, cette même substance ne pourrait être considérée comme une combinaison d'acides gras fixes et d'acide hyposulfurique, tandis que l'acide sulfoadipique pourrait être considéré comme une combinaison de glycérine et d'acide hyposulfurique.

On voit donc qu'en traitant par l'acide sulfurique la graisse de porc, cette matière se partage, comme dans la saponification, en deux portions très inégales: 1° l'une qui est soluble dans l'eau, et qui est formée d'acide sulfoadipique et d'une substance qui paraît être de la glycérine; 2° l'autre qui est insoluble dans l'eau, et qui est formée d'acides gras fixes et d'une substance dont la composition est analogue à celle de l'acide sulfoadipique.

Je me suis assuré que dans le traitement précédent il ne se produit pas de quantité notable d'acide acétique. Je n'ai point recherché s'il se produit quelque substance alcaline.

#### DEUXIÈME SECTION.

DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA STÉARINE DE MOUTON.

(a) 6^s,68 de stéarine de mouton fusible à 43° ont été traités par 6^s,68 d'acide sulfurique comme la graisse de porc. Les phénomènes pendant l'action ont été les mêmes.

(b) Au bout de huit jours les matières ont été mises en contact avec l'eau; on a obtenu *un liquide acide* et une matière grasse qui a fait émulsion avec l'eau quand elle a été séparée du liquide acide. Cette émulsion a été réduite par la magnésie en un *liquide aqueux* et en un savon de magnésie.

### § I. Du liquide acide (b).

(c) Ce liquide a été mêlé à une quantité d'eau de baryte un peu plus que suffisante pour précipiter tout l'acide sulfurique qu'il contenait. Le liquide filtré a été distillé ; le produit m'a paru contenir une trace d'acide *acétique*. Le résidu de la distillation contenait, 1° *de l'acide sulfoadipique*; 2° *une matière organique* soluble dans l'alcool et dans l'eau, syrupeuse, douceâtre, qui peut - être était de la glycérine. L'acide sulfoadipique était représenté par 0^g,45 de sulfoadipate de baryte. La seconde matière pesait 0^g,2, mais elle retenait du sulfoadipate de baryte.

### § II. Du liquide aqueux (b).

(d) Il a été évaporé à siccité. L'alcool a séparé du résidu du sulfate de magnésie ; il a dissous du sulfoadipate de magnésie, et peut-être une matière organique.

§ III. Du savon de magnésie.

(e) Il a été traité cinq fois par l'alcool froid, puis deux fois par l'alcool bouillant. Je vais examiner, 1º le résidu indissous

par l'alcool; 2º la matière dissoute par l'alcool froid; 3º la matière dissoute par l'alcool bouillant.

#### ARTICLE I.

### Résidu indissous par l'alcool.

(f) Il a été décomposé par l'acide sulfurique. On a obtenu une graisse jaune fusible à  $57^{\circ}$  pesant  $2^{g},95$ , qui ne faisait pas émulsion ni avec l'eau pure ni avec l'eau acidulée, soit à chaud soit à froid. Cette graisse était entièrement saponifiée, car l'ayant mise dans l'eau de potasse faible et chaude elle a été dissoute sur-le-champ. La liqueur ayant été bouillie, le savon ayant été décomposé par l'acide phosphorique, on a obtenu une graisse fusible à  $57^{\circ}$  qui pesait autant que la matière qui avait été unie à la potasse. Cette graisse était formée d'acides stéarique, margarique et oléique; on en a obtenu de l'acide stéarique fusible à  $69^{\circ}$ , très brillant, qui ne donnait pas une trace de gaz sulfuré à la distillation.

#### ARTICLE II.

### Matière dissoute par l'alcool froid.

(g) Elle pesait 1⁶,75; elle était jaune; mise avec 100⁶ d'eau chaude elle n'a pas fait émulsion, mais elle est devenue en partie floconneuse. L'eau n'a dissous qu'une trace d'un sel magnésien; comme cette matière était acide, on l'a neutralisée par un lait de magnésie : l'eau ne contenait presque pas de matière soluble.

(h) En traitant le savon par l'alcool, j'ai réduit la matière organique qui le constituait,

1° En une graisse acide pesant 0⁸, 19, fusible à 44°, qui ne l'aisait point émulsion avec l'eau, et qui était entièrement saponifiée;

2° En une graisse acide pesant 18,54 fusible à 36°, qui faisait légèrement émulsion avec l'eau acidulée; elle n'était pas entièrement saponifiée : car après avoir été bouillie dans la potasse et séparée de cet alcali, elle était fusible à 37°. Dans cet état, elle faisait émulsion avec l'eau acidulée comme auparavant; distillée, elle donnait des produits sulfurés.

(k) La substance qui donnait à la matière précédente la propriété de faire émulsion avec l'eau était analogue à celle dont j'ai parlé dans la 1^{re} section de cette note (k).

#### ARTICLE III.

#### Matière dissoute par l'alcool bouillant.

(l) Cette dissolution s'était abondamment troublée par le refroidissement : elle a été filtrée.

(m) Matière précipitée par refroidissement. C'était un mélange de graisse acide, de savon de magnésie et d'une graisse non acide. Ayant neutralisé par la magnésie, puis traité par l'alcool, on a obtenu,

1° 08,7 d'une graisse entièrement acide fusible à 55°.

2° 0⁸,2 d'une graisse non acide fusible à 42° (cette matière était de la stéarine qui n'avait pas été en contact avec l'acide sulfurique).

(n) Matière restée en dissolution dans l'alcool froid. Elle était entièrement acide, fusible à 44°; elle ne faisait pas, ou qu'extrêmement peu, émulsion avec l'eau; elle pesait 0⁶, 57; elle donnait des produits sulfurés à la distillation.

(o) Lorsqu'à une température de 50° on traite le suif par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, on obtient, en lavant les matières avec l'eau, un lavage qui contient de l'acide hircique et une substance qui a les plus grands rapports avec la glycérine. La matière indissoute par l'eau contient des acides gras fixes.

(p) On voit que l'action de l'acide sulfurique sur la stéarine est tout-à-fait analogue à celle qu'il exerce sur la graisse de porc, et que par ce traitement on obtient entre autres produits de l'acide stéarique bien caractérisé.

(q) M. Braconnot, avant moi, avait observé que le suif traité par la moitié de son poids d'acide sulfurique est changé en une matière qui a une grande aptitude à se combiner avec les alcalis.

### QUATRIÈME NOTE.

### PREMIÈRE SECTION.

### ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA PHOCÉNINE.

(a) 1^g, 5 de phocénine ont été mis avec 1^g, 5 d'acide sulfurique à 66°, on a fait chauffer à 100°, on a abandonné les matières à elles-mêmes: au bout de huit jours elles exhalaient une odeur mixte d'acide phocénique et d'acide sulfureux. On a versé dessus 40^g d'eau; peu à peu une *matière huileuse* s'est séparée à la surface de l'eau. Quand celle-ci a été transparente on l'a pompée avec une pipette. Elle sera examinée sous la dénomination de *liquide acide*.

(b) La matière huileuse a fait émulsion avec 50^g d'eau; cette émulsion a été décomposée par la magnésie. On a obtenu un liquide aqueux neutre et un savon magnésien.

## § Ier. Liquide acide et liquide aqueux neutre.

(c) On a précipité l'acide sulfurique de ce *liquide acide* par un léger excès d'eau de baryte, et on a filtré la liqueur pour séparer le sulfate de baryte¹.

' On n'a pas recherché si le sulfate de baryte séparé était pur.

Conclusion.

(d) On a évaporé le *liquide aqueux neutre* à siccité; le résidu a été traité par l'alcool : il est resté du sulfate de magnésie. L'extrait alcoolique évaporé à siccité a été dissous dans l'eau, puis mêlé à l'eau de baryte pour en séparer la magnésie. La liqueur filtrée a été réunie à la liqueur (c).

(e) Les deux liqueurs c et d, contenant de la baryte, ont été distillées avec de l'acide phosphorique. On a obtenu de l'acide phocénique représenté par 0^g,700 de phocénate de baryte sec; mais on en avait perdu. Ce phocénate de baryte distillé n'a pas donné de sulfure; seulement le résidu, mis avec l'acide hydrochlorique, a laissé dégager une trace d'acide hydrosulfurique, qui n'était pas sensible à l'odorat, mais qui a noirci le papier imprégné d'acétate de plomb. Ce produit était très probablement accidentel.

(f) Le résidu de la distillation, outre l'acide phosphorique, contenait, 1° une matière organique soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui était peut-être de la glycérine; 2° de l'acide sulfo-adipique. Ces matières pesaient 05,25.

## § II. Du Savon magnésien.

(g) Ce savon a été traité par l'alcool froid, puis deux fois par l'alcool bouillant. Celui-ci n'a donné qu'un léger dépôt en se refroidissant.

#### ARTICLE I.

#### Du résidu indissous par l'alcool.

(h) Ce résidu a été traité par l'acide hydrochlorique; il a donné 05,3 d'un acide qui avait toutes les propriétés de l'acide oléique coloré : il ne contenait pas ou que très peu de soufre.

#### ARTICLE II.

## Du dépôt de la solution alcoolique.

(i) Ce dépôt, traité par l'acide hydrochlorique, a donné o^g,07 d'un acide oléique qui ne faisait pas émulsion avec l'eau, et qui à froid était dissous complètement par l'eau de potasse.

#### ARTICLE III.

## De la solution alcoolique refroidie.

(k) La solution alcoolique, évaporée à siccité, a laissé un résidu jaune-orangé qui a été traité par l'acide hydrochlorique; la matière grasse pesait o^s, 51. Elle était peu colorée; elle ne faisait presque pas émulsion avec l'eau acidulée. Elle était dissoute à froid par l'eau de potasse ; cependant la dissolution n'était pas complétement transparente, et certainement elle contenait une très petite quantité de matière grasse non acide, susceptible de se saponifier; car, par l'ébullition, la dissolution devenait parfaitement limpide. Cette matière, distillée avec de la baryte, a donné un peu de gaz sulfuré, et une trace de sulfure de baryte.

En traitant la phocénine par l'acide sulfurique, on obtient donc, entre autres produits, de l'acide phocénique, de l'acide oléique, et de l'acide sulfoadipique.

## DEUXIÈME SECTION.

## DE L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA BUTIRINE.

La butirine, traitée absolument comme la phocénine, a donné des résultats tout-à fait analogues; seulement, au lieu d'acide phocénique, on a obtenu de l'acide butirique proba-

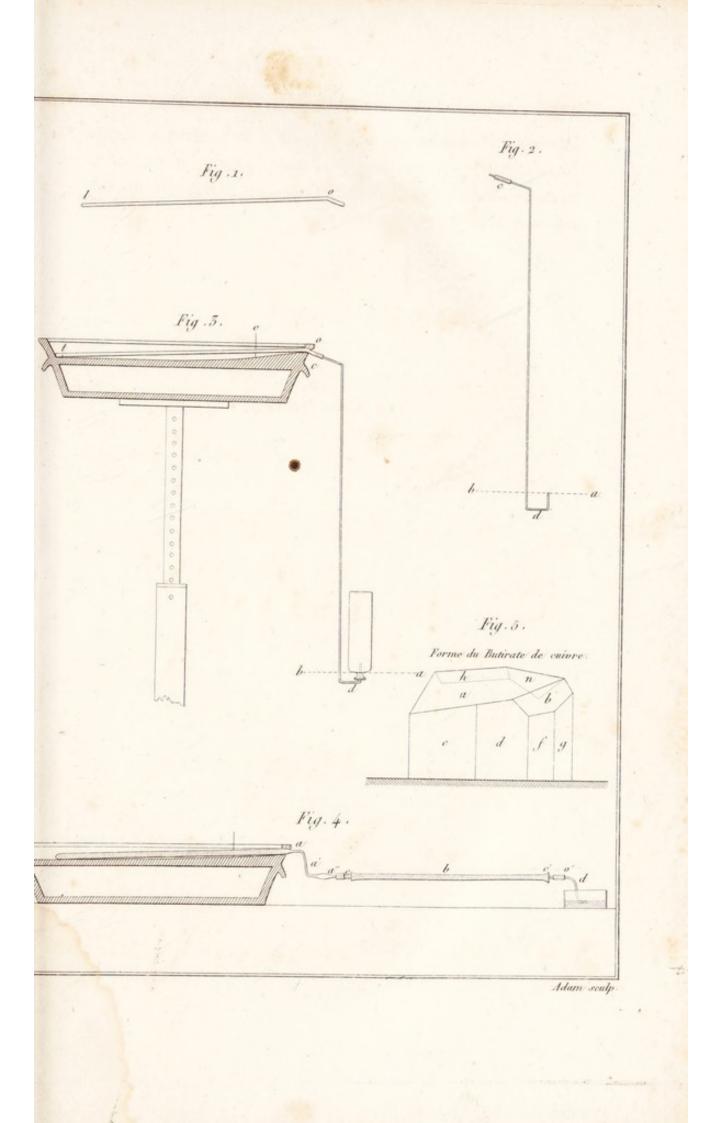
## 470

7,

NOTES

blement uni aux autres acides volatils du beurre, et il m'a semblé que les proportions de l'acide sulfoadipique et de la matière émulsive étaient plus fortes que celles des mêmes matières fournies par la phocénine.

FIN DES NOTES.





### LIVRE I.

CHAPITRE I. Définitions Page	1
Définition de l'espèce dans les corps composés.	2
Définitions des mots variété, genre, principes immédiats	
organiques	4
L'expression de corps gras ne peut être le sujet d'une définition scientifique.	5
CHAPITRE II. Description du procédé au moyen duquel	Э
on peut faire l'analyse élémentaire des corps gras	8

### LIVRE II.

1	able	eau des espèces de corps gras décrites dans l'ou-	
	vra	nge	20
С	HAP	ITRE I. De l'acide stéarique et des stéarates.	21
51	ECTI	ON I. De l'acide stéarique	ib.
S	1.	Composition.	ih
8	2.	Propriétés physiques de l'acide hydraté	
e	-	Proces pajsiques de l'acide nydrate	23
2	э.	Propriétés chimiques qu'on observe sans que	
	l'ac	cide soit altéré	
0	1.	Propriátic chimigues - 2	24
0	4.		
	con	nstances où l'acide est altéré	
C	5	Siège	25
0	0.	Siége	31
9	6.	Preparation	ih
S	7.	Nomenclature	20
8	8.	Histoire.	52
N			ih

SECTION II. Des stéarates	32
Art. 1. Du stéarate de potasse	ib.
Art. 11. Du bistéarate de potasse	39
Art. III. Du stéarate de soude	50
Art 1v. Du bistéarate de soude	53
Art. v. Du stéarate de baryte	ib.
Art. vi. Du stéarate de strontiane	54
Art. VII. Du stéarate de chaux	55
Art. vm. Du stéarate de plomb	ib.
Art. 1x. Du sous-stéarate de plomb	56
Art. x. Du stéarate d'ammoniaque	ib.
CHAPITRE II. De l'acide margarique et des margarates .	59
SECTION I. De l'acide margarique	ib.
§ 1. Composition	ib.
§ 2. Propriétés physiques	61
§ 3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que	
l'acide soit altéré	ib.
§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-	
constances où l'acide est altéré	62
SECTION II. Des margarates	63
Art. 1. Du margarate de potasse	ib.
Art. 11. Du himargarate de potasse	64
Art. III. Du margarate de soude	65
Art. IV. Du bimargarate de soude	66
Art. v. Du margarate de baryte	67
Art. vi. Du margarate de strontiane	68
Art. vII. Du margarate de chaux	
Art. viii. Du margarate de plomb	69
Art. 1x. Du sous-margarate de plomb	ib.
Art. x. Du margarate d'ammoniaque	70
Observations sur les acides stéarique et margarique	71
CHAPITRE III. De l'acide oléique et des oléates	75
SECTION I. De l'acide oléique	ib.

CHAPITRE IV. De l'acide phocénique et des phocénates. 99
SECTION I. De l'acide phocénique
§ 1. Composition
§ 2. Propriétés physiques
§ 3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que
l'acide soit altéré
§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-
constances où l'acide est altéré
§ 5. Préparation
§ 6. Nomenclature
§ 7. Siége et histoire ib.
SECTION 11. Des phocénates
Art. 1er. Du phonénate de baryte ib.
Art. 11. Du phocénate de strontiane 108
Art. III. Du phocénate de chaux 109
Art. 1v. Du phocénate de potasse 110
Art. v. Du phocénate de soude
Art. vi. Du phocénate de plomb 112
Art. vn. Du sous-phocénate de plomb 113
Art. vm. Du phocénate d'ammoniaque 114
CHAPITRE V. De l'acide butirique et des butirates 115
SECTION I. De l'acide butirique
§ 1. Composition
§ 2. Propriétés physiques
§ 5. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'a-
cide soit altéré
§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-
constances où l'acide est altéré
§ 5. Nomenclature
§ 6. Siége et histoire
SECTION II. Des butirates
Art. 1. Du butirate de baryte
Art. 11. Du butirate de strontiane

TABLE DES MATIÈRES. 4	75
Art. III. Du butirate de chaux 1	24
Art. 1v. Du butirate de potasse	
Art. v. Du butirate de soude	
Art. vi. Du butirate de plomb	
Art. vII. Du sous-butirate de plomb	
Art. vin. Du butirate de cuivre	30
Art. 1x. Du butirate de zinc	
Art. x. Du butirate d'ammoniaque	
CHAPITRE VI. De l'acide caproïque et des caproates . 1	
C	ib.
0 0	ib.
§ 2. Propriétés physiques	36
§ 3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'a-	
cide soit altéré ibi	id.
§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-	
Constances at 12 11 a lat 1	37
§ 5. Préparation	ib.
§ 6. Nomenclature	ib.
§ 7. Siége	38
	ь.
SECTION II. Des caproates	Ъ.
Art. 1. Du caproate de baryte	
Art. 11. Du caproate de strontiane	59
	40
Art. IV. Du caproate de potasse	41
Art. v. Du caproate de soude. $\ldots$ $\ldots$ $i$	
Art. vi. Du caproate d'ammoniaque	12
CHAPITRE. VII. De l'acide caprique et des caprates 12	13
SECTION I. De l'acide caprique	Ь.
$\S$ 1. Composition	<i>b</i> .
§ 2. Propriétés physiques	15
§ 3. Propriétés chimiques	<i>b</i> .
§ 4. Préparation	6.

§ 5. Nomenclature	146
§ 6. Siége	ib.
§ 7. Histoire	ib.
SECTION II. Des caprates	ib.
Art. 1. Du caprate de baryte	ib.
Art. 11. Du caprate de strontiane	149
CHAPITRE VIII. De l'acide hircique	151
CHAPITRE IX. De la cholestérine	1 53
§ 1. Composition	ib.
§ 2. Propriétés physiques	ib.
§ 3. Propriétés chimiques que l'on observe sans que	
la cholestérine soit altérée	ib.
§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-	
constances où la cholestérine est altérée	156
§ 5. Préparation	159
§ 6. Nomenclature	ib.
§ 7. Histoire	ib.
Снарите X. De l'éthal	161
§ 1. Composition	ib.
§ 2 Propriétés physiques	162
§ 5. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la	
cétine soit altérée	163
§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-	
constances où la cétine est altérée	167
§ 5. Préparation	
§ 6. Nomenclature	
§ 7. Histoire	
CHAPITRE XI. De la cétine	170
§ 1. Composition	ib.
§ 2. Propriétés physiques	ib.
§ 3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la	
cétine soit altérée	ib

	§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-
	constances où la cétine est altérée
	§ 5. Préparation
6	§ 6. Histoire et nomenclature
(	CHAPITRE XII. De la stéarine de la graisse de mouton. 178
	§ 1. Composition
0.	§ 2. Propriétés physiques
6	§ 3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la
	stéarine soit altérée
60	§ 4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-
	constances où la stéarine est altérée
5	5. Siége
S	
S	7. Nomenclature
S	8. Histoire
C	HAPITRE XIII. De la stéarine de graisse d'homme 183
S	1. Composition
S	2. Propriétés physiques
S	3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que la
	stéarine soit altérée
S	4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-
	constances où la stéarine est altérée
S	5. Siége
С	HAPITRE XIV. De l'oléine
S	1. Composition
S	2. Propriétés physiques
S	3. Propriétés chimiques qu'on observe sans que l'o-
	léine soit altérée
S	4. Propriétés chimiques qu'on observe dans des cir-
	constances où l'oléine est altérée
S	5. Siége
S	6. Préparation
S	7. Nomenclature

478

S	8.	Histoire	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	ib.
C	HAP	ITRE XV. De la phocénine	•								•	•			190
S	1.	Propriétés physiques	•							•			•	•	ib.
S	2.	Propriétés chimiques													ib.
S	3.	Préparation							•	•					191
_		Nomenclature													
S	5.	Histoire						•				•			ib.
C	HAP	ITRE XVI. De la butirine .						•						•	192
S	1.	Propriétés physiques													ib.
S	2.	Propriétés chimiques									•				ib.
S	3.	Préparation					•		•			•			193
S	4.	Nomenclature									•				194
		Histoire													
C	нар	ITRE XVII. De l'hircine											•	•	195

# LIVRE III.

PRÉPARATION DES ESPÈCES DE CORPS GRAS
CHAPITRE I. Préparation des acides gras, et analyse
des produits de la saponification des corps gras du
5° et du 6° genre
SECTION I. Préparation des corps gras que l'on veut
saponifier
§ 1. Préparation des graisses d'homme, de porc, de
bœuf, de mouton, etc
§ 2. Préparation de l'huile de dauphin ou de marsouin . ib.
§ 5. Préparation du beurre
SECTION n. Saponification par la potasse des graisses,
de l'huile de dauphin ou de marsouin, du beurre ib.
SECTION 111. Analyse des produits des saponifications
précédentes
§ 1. Analyse de la matière grasse saponifiée, et prépa-
ration des acides gras fixes

Art. 1. Analyse de la matière grasse du savon de graisse
humaine formée d'acides margarique et oléique ib.
Art. 11. Analyse de la matière grasse formée d'acides
stéarique, margarique et oléique, provenant des
savons des graisses de mouton, de bœuf et de porc. 206
§ 2. Examen du liquide aqueux ; préparation de la gly-
cérine et des acides volatils
Art. 1. Préparation de l'acide phocénique hydraté 212
Art. II. Préparation des acides volatils du beurre 215
Preparation de l'acide butirique
Preparation de l'acide caproïque
Préparation de l'acide caprique
Art. III. Préparation de l'acide hircique
CHAPITRE II. Préparation et saponification de la cétine . 237
§ 1. Préparation de la cétine
§ 2. Analyse des produits de la saponification de la cé-
tine, et préparation de l'éthal.
CHAPITRE III. Analyse immédiate des graisses qui sont
principalement formées de stéarine et d'oléine, et pré-
paration de ces deux substances
Formule pour séparer les différents produits qui se ma-
nifestent dans le traitement des corps gras saponifia-
bles par la potasse
-

## LIVRE IV.

E	XAME	N COL	MPAR	ATIF	DE	PL	US)	EU	RS	so	RI	ES	D	E	GR	AL	SSI	zs	ET	
	DU C	GRAS	DES	CADA	VRE	s.														249
C	HAPIT	RE I.															•			ib.
S	1. ]	De pl	lusie	urs	prop	orié	été	s q	ue	ľ	on	p	eu	t	ree	coi	n	aît	re	
	dans	les	grais	sses	sans	le	s d	léc	on	p	ose	er								ib.
S	2. 1	Des c	hang	geme	ents	de	na	tui	e e	que	e l	es	gı	ai	sse	es (	ép	rot	1-	
	vent	par	l'act	ion o	le la	p	ota	sse												252

§ 5. Examen comparatif des acides gras fixes de plu-
sieurs sortes de graisses
Art. 1. Des matières nacrées et de leurs acides ib.
Art. 11. De l'acide oléique
§ 4. Examen comparatif de la stéarine et de l'oléine de
diverses graisses
Art. 1. Des stéarines
Art. 11. Des oléines
§ 5. Conséquences des faits compris dans les quatre
paragraphes précédents
CHAPITRE II. Examen du beurre de vache, et prépara-
tion de la butirine
SECTION I. Séparation de la partie grasse du beurre
d'avec le lait de beurre $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $
SECTION II. Des propriétés du beurre et de son analyse. 275
§ 1. Des propriétés que l'on peut observer dans le
beurre, sans que ses principes immédiats soient sé-
parés
§ 2. De la saponification du beurre par la potasse 274
§ 5. Analyse du beurre par l'alcool
Art. 1. Des liquides aqueux nos 1 et 2, et de l'alcool
qui avait servi à l'analyse du beurre
Art. 11. De la stéarine du beurre
Art. 111. De l'huile nº 1
Art. 1v. De l'huile nº 2
SECTION III. De la préparation de la butirine 282
CHAPITRE III. Examen de plusieurs huiles de cétacés . 287
SECTION I. Examen de l'huile du marsouin commun
§ 1. Préparation
§ 2. Propriétés de l'huile ib.
§ 3. Analyse de l'huile par l'alcool, et préparation de
la phocénine
SECTION IL. Examen de l'huile du delphinus globiceps. 291

§ 1. Préparation
§ 2. Propriétés de cette huile
§ 3. Analyse chimique de l'huile du delphinus globi-
ceps par son exposition au froid
Art. 1er Examen de la substance cristallisée ib.
Art. 11. Examen de l'huile de dauphin, dont on avait
séparé les cristaux de cétine
SECTION III. Examen de l'huile de poisson du com-
merce
Art. 1. Examen de la partie liquide de l'huile de pois-
son
Art. 11. Examen de la matière grasse concrète de l'huile
de poisson
CHAP. IV. Examen du gras des cadavres et de l'adipocire. 303
S 1. Analyse du gras extrait d'un cadavre du cimetière
des Innocents
Art. 1er. Examen du résidu insoluble dans l'alcool 305
Art. 11. Examen du dépôt formé dans les lavages alcoo-
liques
Art. III. Examen des lavages alcooliques dont le dépôt
précédent s'était séparé
Art. IV. Conséquences de l'examen précédent
S 2. Examen de l'adipocire
Art. I. Examen de la matière nacrée du savon d'adi-
pocire
Art. 11. Examen de l'acide huileux
Art. 111. Examen de l'eau-mère du savon d'adipocire 314
Art. IV. Conséquences
\$ 3
Art. 1. Moelle d'un os convertie en partie en gras ib.
Art. 11. Gras de belier, formé au milieu d'une eau
stagnante qui contenait du sulfate et du carbonate de
chaux

## LIVRE V.

INTRODUCTION
Iere PARTIE. De la saponification considérée par rap-
port aux corps gras
Снаритке І
§ 1. Y a-t-il production d'acide acétique dans la sapo-
nification
§ 2. Y a-t-il production d'acide carbonique dans la
saponification
§ 3. Le gaz oxygène est-il nécessaire à la saponifi-
cation
CHAPITRE II. Vues générales sur la saponification 330 .
CHAPITRE III. De la saponification
SECTION 1. De la saponification des graisses de mouton,
de porc et d'homme
§ 1. Analyse élémentaire comparée des graisses de
mouton, de porc et d'homme ib.
§ 2. Analyse élémentaire comparée des produits de la
saponification des graisses de mouton, de porc et
d'homme
Analyse élémentaire des graisses acidifiées hydratées 337
Tableau comparatif de la composition élémentaire des
graisses acidifiées anhydres
Analyse de la glycérine
1" Tableau. Saponification de la graisse de mouton 341
2º Tableau. Saponification de la graisse de porc 342
3º Tableau. Saponification de la graisse d'homme 343
Résultats et conséquences
SECTION II. De la saponification de la cétine
Tableau. Saponification de la cétine
SECTION III. Considération sur la cause qui s'oppose à
ce que la cholestérine se saponifie

TABLE DES MATIERES.	r/	A	B	L	E	D	ES	M.	AT	IÈ	R	ES.	
---------------------	----	---	---	---	---	---	----	----	----	----	---	-----	--

II ^e PARTIE. De la saponification considérée par rapport
aux bases salifiables
CHAPITRE IV. De l'action de plusieurs bases salifiables
sur la graisse de porc
§ 1. Action de la soude sur la graisse
§ 2. Saponification de la graisse par la baryte 359
§ 3. Saponification par la strontiane
§ 4. Saponification par la chaux
§ 5. Action de la magnésie sur la graisse de porc 360
§ 6. Action de l'ammoniaque sur la graisse de porc 362
\$ 7. Action de l'alumine sur la graisse
§ 8. Saponification par l'oxyde de zinc
\$ 9. Action de l'oxyde de cuivre sur la graisse 366
§ 10. Saponification par le massicot
Résumé du chapitre iv
CHAPITRE V. De la quantité de graisse qu'un poids
donné de potasse peut saponifier
CHAPITRE VI. La saponification peut-elle étre opérée par le
carbonate de potasse et par le sous-carbonate d'am-
moniaque?
§ 1. Action du carbonate de potasse sur la graisse de
porc
§ 2. Action du sous-carbonate d'ammoniaque sur la
graisse de porc
Art. I. Examen du liquide aqueux
Art. II. Examen de la partie grasse de l'émulsion
§ 3. Action des sous-borates de potasse et de soude sur
la graisse de porc

## LIVRE VI.

RESUME	ET C	ONSI	DERA	ATIC	ONS GÉNÉI	RALES	5 .				300
SECTION	Ι.	État	de	la	science	sur	les	corps	gras	avant	090
1813	• •										ib.

484

#### NOTES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

## ERRATA.

Page	29,	ligne 2,	au lieu de	cristallin,	lisez	en partie cristallisé,				
	29,	- 9,		il a donné,		il donne				
	65,	- 1.		05,31	-	0,31				
	79,	- 21.		cristallin,		en partie cristallisé,				
	81,	- 4		je l'ai décrit	11111	je le décrivis				
	92,	- 13.		0,2297		05,2297				
	93,		_	0,0637		05,0637				
	D	- 17		0,212		05,212				
	94,			0,07	-	05,07				
	97,		, –	100, 103;5		:: 100 : 103,5				
-	106,	- 23		(279)		(283)				
	129,	- 3		(318)	-	(319)				
	131,		après le mot		ajoutez	5				
-	159,	- 4			lisez	(468)				
	168,	- 10.		cristallin,	-	en partie cristallisé,				
	175,	2º note n	narginale, au	lieu de cétine,	-	action				
	179,	ligne 20		0,2		05,2				
	193,	- 18		enhydres		anhydres				
	249,	- 3	, ajoutez El	DU GRAS DES C	ADAVRES					
	259,	- 15	, après § 1	ajoutez j'ai vu	,					
	292,	- 13	, au lieu de	d'huile de,	lisez	de l'huile du				
	309,	- 16			-	notable				
	346,	- 18	,	ces	-	ses				
-	380,	- 19	, on a ouve	ert le flacon, a	joutez au	1 bout de cinq ans.				
	402,	- 23	, au lieu de	ce,	lisez	mode.				
				6	]	Revue des espèces.				
	411.	note mar	g., au lieu de	J Revue des esp	pèces [ lis	sez Revue des espèces. Acides stéarique et oléique.				
	,		0.,	d'acides,		et oléigne				
					1	Let bierque.				
	446.	ligne 11	, au lieu de	Jun produit ar	oma- ( lis	sez une substance aro- matique.				
	1.0			l uque,	1.	l' Bith al anit altéré				
	470,	lignes 21	et 22, au lieu	ae la cetine son	alteree,	lisez l'éthal soit altéré.				
-		ugne :	4, -	la cetine est	alteree,	- l'éthal est altéré,				
	484,			position, ajoute		uate.				
Tri				de 415, lisez d						
r igu	Figure 4 de la planche, — c'o', il faut c'ou o'									

