

1^{ÈRE} THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES,
ACADÉMIE DE PARIS,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR,

LE 30 JUILLET 1836.

PAR J. PELOUZE.



PARIS

IMPRIMERIE D'AMÉDÉE SAINTIN,
RUE SAINT-JACQUES, 38.

1836

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences, le 23 juillet 1836.

POUR M. THÉNARD, absent,

DULONG.

Permis d'imprimer,

**L'Inspecteur-général des études, chargé de l'administration de l'Académie
de Paris.**

ROUSSELLE.

MÉMOIRE

SUR

**LE TANNIN ET LES ACIDES GALLIQUE,
PYRO-GALLIQUE, ELLAGIQUE ET MÉTA-GALLIQUE.**

(Extrait des Mémoires des Savans étrangers, T. 6.)

MÉMOIRE

SUR

LE TANNIN ET LES ACIDES GALLIQUE, PYRO-GALLIQUE, ELLAGIQUE, ET MÉTA-GALLIQUE;

PAR J. PELOUZE.



Il n'existe peut-être pas de matière organique sur laquelle il ait été fait autant de recherches que sur le Tannin, et c'est cependant encore aujourd'hui l'un des corps dont l'histoire laisse le plus à désirer.

Il serait trop long d'énumérer les opinions si diverses qui ont été successivement émises sur sa nature, les méthodes plus ou moins compliquées, mais toujours défectueuses, que l'on a indiquées pour son extraction et les propriétés quelquefois si contradictoires que l'on a dû lui assigner, en raison même de son état d'impureté.

Je vais entrer immédiatement en matière en commençant par la description du procédé au moyen duquel j'obtiens le Tannin.

Je me sers d'un appareil fort simple que MM. Robiquet et Boutron ont fait connaître dans leur *Mémoire sur l'Huile essentielle d'Amandes amères* (*Ann. de Ph. et de Ch.*, T. XLIV.) Cet appareil consiste en une allonge étroite et très longue reposant sur une carafe ordinaire, et terminée à sa partie supérieure par un bouchon de cristal.

On introduit d'abord une mèche de coton dans la douille de l'allonge, et, par-dessus, de la noix de galle

réduite en poudre fine. On comprime très légèrement cette poudre; et, lorsque son volume est égal à la moitié de la capacité de l'allonge, on achève de remplir celle-ci avec de l'éther sulfurique du commerce. On bouche imparfaitement l'appareil, et on l'abandonne à lui-même.

Le lendemain, on trouve dans la carafe deux couches bien distinctes : l'une, très légère et très fluide, occupe la partie supérieure; l'autre, beaucoup plus dense, de couleur légèrement ambrée, d'un aspect sirupeux, reste au fond du vase.

On ne cesse d'épuiser la noix de galle, que lorsqu'on s'est assuré que le volume de ce dernier liquide n'augmente plus sensiblement. Alors on verse les deux liqueurs dans un entonnoir dont on tient le bec bouché avec le doigt. On attend quelques instans; et lorsque les deux couches se sont reformées, on laisse tomber la plus pesante dans une capsule, et l'on met l'autre de côté pour en retirer l'éther, qui en constitue la majeure partie.

On lave à plusieurs reprises le liquide dense avec de l'éther sulfurique pur, et on le porte ensuite dans une étuve ou sous le récipient d'une machine pneumatique.

Il s'en dégage d'abondantes vapeurs d'éther et un peu de vapeur d'eau; la matière augmente considérablement de volume et laisse un résidu spongieux, comme cristallin, très brillant, quelquefois incolore, mais plus souvent d'une teinte légèrement jaunâtre.

C'est du Tannin pur, dont l'astringence est extrême, et sans aucun mélange de saveur amère.

Quant au liquide surnageant le Tannin sirupeux, je ne l'ai soumis qu'à un petit nombre d'essais, et me suis borné à constater qu'il est principalement formé d'éther, d'eau, d'acide gallique et d'un peu de Tannin; mais il contient, en outre, des matières indéterminées.

De 100 parties de noix de galle, on retire 35 à 40 parties de Tannin par le procédé que je viens de décrire, et on l'obtient constamment pur.

Par les autres procédés, au contraire, les divers agens servant à son extraction lui font subir une altération toujours plus ou moins profonde; car le Tannin est un des corps les plus altérables que l'on connaisse, et il est d'ailleurs accompagné, dans les végétaux, de matières colorantes dont il est extrêmement difficile, peut-être même impossible de le débarrasser complètement, une fois qu'on en a opéré simultanément la dissolution.

Le procédé indiqué ci-dessus ne présente aucun de ces inconvéniens; car non-seulement je n'emploie ni acides ni alcalis, mais je n'opère pas même sur une infusion aqueuse de noix de galle.

C'est ici le lieu de remarquer l'influence que la configuration différente des vases peut exercer dans les résultats de certaines recherches chimiques, lorsque d'ailleurs les agens employés sont de même nature et en quantités semblables. Jamais, par exemple, il n'eût été possible d'obtenir le Tannin avec l'éther seul et la poudre de noix de galle, dans des vases ordinaires. Le liquide dense dont j'ai parlé plus haut, serait toujours resté caché dans cette masse de poudre, et n'aurait pu en être séparé par décantation.

Lorsqu'on substitue à l'éther aqueux de l'éther anhydre et de la noix de galle bien desséchée, on n'obtient pas de Tannin; et quand, d'une autre part, on agite le Tannin sec avec de l'éther distillé sur du chlorure de calcium, il s'en dissout une très petite quantité et tout le reste se précipite à l'état pulvérulent; tandis qu'avec l'éther aqueux, on obtient, au bout de quelques instans, un liquide très dense, tout-à-fait semblable à celui de la couche infé-

rière qui se forme au fond de la carafe dans la préparation du Tannin.

Ces diverses observations me paraissent conduire naturellement à la théorie suivante de l'extraction du Tannin pur.

De tous les corps qui constituent la noix de galle, le plus soluble dans l'eau, celui qui a le plus d'affinité pour ce liquide, est le Tannin.

Lors donc qu'on vient à mettre en contact de la noix de galle en poudre très fine avec de l'éther aqueux, le Tannin s'empare de l'eau contenue dans ce liquide, et forme avec elle et une certaine quantité d'éther, un liquide sirupeux très dense, qui, peu à peu, est poussé de l'allonge dans la carafe par les couches supérieures d'éther, qui font dans ce cas l'office de piston.

Chose remarquable et qui s'explique également, les liqueurs sont à peine colorées, tandis que si l'on reprend le résidu de l'allonge par l'eau distillée, on en extrait un liquide rouge-brun, qui contient en dissolution toutes les matières colorantes de la noix de galle.

Le Tannin pur est incolore; il possède une saveur astringente portée au plus haut degré: il n'a pas d'odeur; l'eau le dissout en quantité très considérable; la dissolution rougit la teinture du tournesol, décompose avec effervescence les carbonates alcalins, et forme avec la plupart des dissolutions métalliques des précipités qui sont de véritables *tannates*. Les sels de fer au *minimum* ne la troublent pas, mais elle précipite abondamment en bleu foncé par les mêmes sels peroxidés.

L'alcool et l'éther dissolvent le Tannin, mais beaucoup moins bien que l'eau, et en quantités d'autant plus faibles qu'ils se rapprochent davantage de l'état anhydre.

J'ai vainement essayé de le faire cristalliser; je n'ai

pu y réussir, quoique j'aie employé pour cela un grand nombre de dissolvans et opéré avec tous les soins possibles.

Examiné au microscope, il présente l'aspect d'un corps parfaitement homogène.

Brûlé sur une lame de platine, il n'y laisse aucune trace de résidu.

Une dissolution concentrée de Tannin est abondamment précipitée en blanc par les acides hydro-chlorique, nitrique, phosphorique et arsénique; mais elle ne l'est pas par les acides oxalique, tartrique, lactique, acétique, citrique, succinique et sélénieux.

Le gaz acide sulfureux n'y produit pas non plus de précipité.

L'acide nitrique, chauffé avec le Tannin, le décompose avec rapidité, produit beaucoup de vapeurs rutilantes et une abondante cristallisation d'acide oxalique.

Les sels de cinchonine, de quinine, de brucine, de strychnine, de codéine, de narcotine et de morphine, forment, avec la solution de Tannin, des précipités blancs, peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans l'acide acétique.

M. Wistock a annoncé que les sels de morphine, bien débarrassés des sels de narcotine, ne sont pas précipités par l'infusion de noix de galle; mais je me suis assuré plusieurs fois que cette infusion, lorsqu'elle est récente, précipite, comme le Tannin lui-même, les sels de morphine parfaitement purs, tandis qu'elle cesse de les précipiter, lorsqu'elle a été préparée depuis longtemps. Cela tient sans doute à la présence de l'acide gallique qui se forme dans cette liqueur; au moins j'ai constaté qu'une dissolution froide de ce dernier acide dissout facilement le précipité formé dans les sels de

morphine, soit par le Tannin, soit par l'infusion de noix de galle elle-même.

Le Tannin, versé dans une dissolution de gélatine en excès, y produit un précipité blanc, opaque, *soluble, surtout à chaud, dans la liqueur qui le surnage*; mais lorsque le Tannin, domine, le précipité, au lieu de se dissoudre quand on chauffe, se rassemble sous forme d'une espèce de membrane grisâtre et très élastique.

Dans les deux cas, le liquide filtré colore fortement en bleu les sels de fer au *maximum*.

J'avais pensé que la grande insolubilité du composé de Tannin et de gélatine me fournirait un moyen de m'assurer de la pureté du Tannin et de l'absence ou de la présence de l'acide gallique dans ce principe immédiat; mais cette insolubilité n'étant pas encore assez grande, j'eus recours à un autre moyen, qui me réussit complètement.

Ce moyen consiste à laisser en contact pendant quelques heures le Tannin que l'on veut examiner, avec un morceau de peau dépilée par la chaux, et telle qu'on l'introduit dans les fosses avec le tan : après avoir agité souvent le mélange, on le filtre.

Lorsque le Tannin est pur, il est absorbé en totalité par le morceau de peau; l'eau qui le tenait en dissolution ne produit pas le plus léger signe de coloration avec les per-sels de fer; elle est sans saveur, et ne laisse aucun résidu par l'évaporation.

Si, au contraire, le Tannin est mêlé avec de l'acide gallique, n'en contient-il que 4 à 5 millièmes de son poids, la liqueur colore très sensiblement les sels de fer en bleu. C'est le meilleur moyen, et peut-être le seul connu jusqu'ici, de s'assurer de la présence de cet acide dans le Tannin.

Cette expérience est d'ailleurs intéressante, en ce qu'elle

fait voir qu'il existe une grande différence entre la gélatine et la peau, relativement à l'action que ces deux substances exercent sur le Tannin. Le cuir ne peut, d'après cela, être considéré comme un composé de gélatine et de Tannin, mais bien de cette dernière substance et de peau.

L'alumine en gelée, que l'on agite avec une dissolution de Tannin, l'absorbe rapidement, et forme avec lui un composé très insoluble, car la liqueur qui le surnage ne bleuit pas les sels de fer; mais cette propriété est aussi partagée par l'acide gallique, et ne peut servir, par conséquent, à indiquer la pureté réciproque de ces deux substances.

Le Tannin séché à 120° dans une étuve, et analysé avec l'appareil de M. Liébig, a donné les résultats suivans.

Tannin.	A. carbonique obtenu.	Eau.
I. 1,255.....	2,350.....	0,450
II. 0,629.....	1,173.....	0,248
III. 0,560.....	1,037.....	0,217
IV. 0,433.....	0,810.....	0,103

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	51,77....	51,56....	51,20....	51,72
Hydrogène...	3,98....	4,37....	4,29....	4,17
Oxigène.....	44,25....	44,07....	44,51....	44,11
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Les rapports atomiques qui dérivent des analyses précédentes, sont $C^3H^3O^2$, et conduisent à la composition théorique suivante :

Carbone.....	51,18
Hydrogène.....	4,18
Oxigène.....	<u>44,64</u>
	100,00

La capacité de saturation du Tannin a été obtenue en brûlant le tannate de plomb préparé en versant l'acétate neutre et le nitrate de plomb dans une dissolution de Tannin en excès.

Il se forme, dans les deux cas, un précipité blanc abondant, qui, lavé, séché à 120°, et brûlé, donne le poids de l'atome du Tannin.

I. 1,602 de tannate de plomb préparé avec l'acétate = 0,549 d'oxide de plomb.

II. 0,808 *id.* avec nitrate = 0,273 oxide de plomb ;
d'où 1° poids d'atome = 2692 ;
2° ..*id.*...*id.*... = 2732.

D'une autre part, 1 gr. de tannate de plomb a fourni 1,205 d'acide carbonique et 0,263 d'eau.

La formule $C^{18}H^{18}O^{12}$ donne pour poids atomique le nombre 2688,204.

En supposant, ce qui est fort vraisemblable, que le sel analysé était neutre, cette formule représente 1 atome de Tannin.

Elle est d'ailleurs en accord parfait avec l'analyse du tannate de peroxide de fer.

M. Berzélius avait déjà trouvé pour le Tannin la même formule et la même capacité de saturation que celles qui dérivent de mes expériences ; mais il avait annoncé ses résultats comme susceptibles de révision, tant parce qu'il n'était pas certain de la pureté de son Tannin, que parce que ses analyses avaient différé les unes des autres dans des limites telles, qu'il ne pouvait les considérer comme rigoureusement exactes.

1,073 de tannate de peroxide de fer, obtenus en versant du persulfate de fer dans une dissolution de Tannin, après avoir été bien lavés et séchés à 120°, furent brûlés à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique, et calcinés. Le

résidu, consistant en peroxide de fer pur, pesait 0,129; d'où l'on tire le nombre 7959 pour la quantité de Tannin combinée avec 1 atome de peroxide de fer. 1 atome de Tannin pesant 2688,198, 3 atomes = $2688,198 \times 3 = 8064,594$, nombre très rapproché de 7959, trouvé par la combustion du per tannate de fer. La formule de ce sel est donc $Fe^2O^3(C^{18}H^{18}O^{12})^3$.

Cette composition est remarquable, en ce qu'elle fait voir que le Tannin se comporte comme les acides les mieux définis, et se combine avec les divers oxides, en suivant les mêmes lois de saturation.

C'est le tannate de peroxide de fer qui constitue, à proprement parler, la base de l'encre; car, outre qu'il n'existe que fort peu d'acide gallique dans les infusions récentes de noix de galle, le gallate de fer se décompose rapidement par son ébullition avec l'eau.

Le tannate de protoxide d'antimoine, qu'on obtient facilement en versant du Tannin dans une dissolution d'émétique, se présente sous la forme d'un précipité blanc, gélatineux, d'une grande insolubilité.

Il est formé comme le tannate de fer au *maximum*, et représenté par la formule $Sb^2O^3(C^{18}H^{18}O^{12})^3$.

Lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution aqueuse très étendue de Tannin, elle perd peu à peu sa transparence et laisse précipiter une matière cristalline, légèrement colorée en gris, dont l'acide gallique constitue la presque totalité. Il suffit, pour se procurer cet acide dans un état de pureté parfaite, de traiter la dissolution bouillante par un peu de noir animal.

Si l'expérience se fait dans un tube de verre gradué et dans une atmosphère de gaz oxigène, ce gaz est absorbé lentement, et remplacé par un égal volume d'acide carbonique. On voit, au bout de quelques semaines, la

liqueur traversée par de nombreuses aiguilles cristallines et incolores d'acide gallique.

Si l'oxygène n'a pas d'accès dans la dissolution du Tannin, on peut la conserver indéfiniment, sans la moindre altération; au moins une semblable liqueur, abandonnée à elle-même pendant plus de sept mois, dans une éprouvette, sur le mercure, est encore aujourd'hui parfaitement incolore, et il ne s'y est pas formé d'acide gallique.

M. Chevreul a fait une observation semblable sur l'infusion de noix de galle. Il a remarqué qu'elle n'avait subi aucune espèce d'altération pendant l'espace de trois ans qu'il l'avait conservée dans un flacon bouché.

La noix de galle cède à l'eau environ 50 centièmes de matières solubles dans lesquelles il y a environ 40 centièmes de Tannin, et, d'après Richter, $3 \frac{1}{2}$ d'acide gallique; et l'on sait cependant qu'elle peut fournir facilement la cinquième partie de son poids de ce dernier acide, quand on abandonne la dissolution à une décomposition spontanée. Il faut donc que la majeure partie de l'acide gallique qu'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas, et ce ne peut être assurément 3 à 4 centièmes de matière extractive qui donnent naissance à un acide si abondant.

Ce raisonnement que je m'étais fait *à priori*, et avant l'expérience que j'ai rapportée ci-dessus, s'accorde parfaitement avec tous les faits connus jusqu'ici. Aussi n'ai-je pas été étonné de voir le Tannin pur se transformer en acide gallique, sous l'influence de l'air et de l'eau. Il est très probable que la petite quantité d'acide gallique qu'on peut retirer directement de la noix de galle par l'alcool concentré, provient d'une altération qu'elle éprouve pendant sa dessiccation au contact de l'air.

Il n'est aucun chimiste qui ne sache que de tous les procédés indiqués pour la préparation de l'acide gallique,

les seuls qui en donnent des quantités considérables sont ceux dans lesquels on fait moisir pendant long-temps la noix de galle. Toutefois ces moisissures ne paraissent pas provenir du Tannin lui-même, car, d'une part, la poudre de noix de galle, épuisée de Tannin par l'éther, donne les mêmes moisissures sans qu'il y ait production d'acide gallique; et, d'une autre part, les dissolutions aqueuses de Tannin fournissent de l'acide gallique sensiblement pur.

ACIDE GALLIQUE.

On considère généralement, en France, comme de l'acide gallique pur la matière blanche, cristallisable, que l'on obtient en abondance par la décomposition spontanée que la noix de galle éprouve à l'air. M. Berzélius ne partage pas cette opinion, et pense que l'acide précité est combiné chimiquement avec une certaine quantité de Tannin, dont on doit le débarrasser par la distillation pour l'obtenir pur.

M. Braconnot reconnut postérieurement au travail de M. Berzélius, que l'acide sublimé offre des caractères qui ne permettent pas de le confondre avec l'acide gallique ordinaire; et lui donna le nom d'acide *pyro-gallique*.

Cette divergence d'opinion sur la véritable nature de l'acide gallique est cause des nombreuses différences qu'on observe dans ce que les chimistes ont écrit sur ce sujet.

Les expériences et les analyses consignées dans ce Mémoire confirment la manière de voir de M. Braconnot. L'acide gallique change complètement de nature, quand on le distille, et donne naissance à un acide pyrogéné différent du corps qui l'a produit, autant pas ses propriétés que par sa composition.

L'acide gallique pur, bien débarrassé de Tannin, ne

trouble pas la dissolution de gélatine. Il cristallise en aiguilles soyeuses d'une grande blancheur, d'une saveur légèrement acidule et styptique, et qui exigent, d'après M. Braconnot, 100 parties d'eau froide pour se dissoudre. Il est plus soluble dans l'alcool; l'éther le dissout aussi, mais en moindre quantité.

Il forme dans la dissolution de persulfate de fer un précipité d'un bleu foncé, beaucoup plus soluble que ne l'est le tannate de la même base. Ce précipité se dissout lentement à froid dans la liqueur au sein de laquelle il s'est formé. Celle-ci se décolore presque complètement au bout de quelques jours; l'acide sulfurique reprend peu à peu la majeure partie de l'oxide de fer à l'acide gallique, et ce dernier cristallise dans la liqueur ramenée au *minimum* par la destruction d'une certaine quantité d'acide gallique.

La même chose se produit en quelques minutes, lorsqu'on fait bouillir la liqueur; et, dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique.

Le Tannin manifeste aussi une réaction semblable.

Dans tous les cas, le cyano-ferrure de potassium produit dans les liqueurs un précipité verdâtre qui annonce une réduction du persulfate de fer.

L'acide gallique ne trouble pas la dissolution des sels à bases d'alcalis végétaux.

Il forme, avec les eaux de baryte, de strontiane et de chaux, des précipités blancs qui se redissolvent dans un excès d'acide, et cristallisent en aiguilles prismatiques satinées, inaltérables à l'air.

Ces sels, comme l'a remarqué M. Chevreul, prennent des couleurs très variées, depuis le vert jusqu'au rouge foncé, et se détruisent quand on les expose à l'influence simultanée de l'air et d'un excès de base.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment avec l'acide gallique des sels très solubles, parfaitement incolores, même avec un excès d'alcali, tant qu'on les conserve à l'abri du contact de l'oxygène, mais qui prennent une couleur brune très foncée lorsqu'on fait intervenir ce gaz, dont une quantité très notable est absorbée.

Versés dans une solution d'acide gallique, l'acétate et le nitrate de plomb y produisent un précipité blanc, dont l'air n'altère pas la couleur.

L'acide gallique dissous dans l'eau, et abandonné à lui-même dans des vases ouverts, se décompose avec lenteur. Il s'y forme des moisissures et une matière noire, que M. Dohereiner considère comme de l'ulmine. Cette altération est nulle dans des vases hermétiquement fermés.

Les cristaux d'acide gallique, exposés à une douce chaleur, perdent de l'eau et subissent une espèce d'efflorescence.

2^{es}, 000 chauffés à 120° ont perdu 0,189 d'eau = 9,45 p. $\frac{5}{100}$.

Le même acide, desséché et soumis à l'analyse, a donné les résultats suivans :

Acide sec.	A. carbonique obtenu.	Eau.
I. 0,644.....	1,170.....	0,218
II. 0,362.....	0,658.....	0,116
III. 0,426.....	0,772.....	0,140

Ces nombres, exprimés en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone.....	50,23....	50,25....	50,10
Hydrogène...	3,75....	3,55....	3,64
Oxigène.....	46,02....	46,20....	46,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

1^o 1^{er}, 017 de gallate de plomb a fourni 0,572 de protoxide.

2° 1^{re}, 183 en ont donné 0,675.

D'où l'on tire les nombres 1084, 8 et 1049 pour le poids d'atome de l'acide gallique.

D'une autre part, 1,310 de gallate de plomb ont fourni 0,190 d'eau et 1,020 d'acide carbonique.

Si l'on en déduit l'oxide de plomb, on trouve la composition suivante pour l'acide qui lui était combiné :

Carbone.....	49,56
Hydrogène.....	3,70
Oxigène.....	<u>46,74</u>
	100,00

Cette composition est la même que celle de l'acide gallique séché à 120°. Elle correspond à la formule $C^7H^6O^5$, qui elle-même s'accorde avec le poids d'atome trouvé par l'expérience.

En effet,

C^7 =	535,066.....	49,89
H^6 =	37,438.....	3,49
O^5 =	<u>500,000.....</u>	<u>46,62</u>
	1072,504	100,00

100 parties d'acide cristallisé perdent par la dessiccation 9,95 p. $\frac{\circ}{\circ}$ d'eau; ce qui correspond à un atome. Ces cristaux ont donc la formule $C^7H^6O^5 + H^2O$, et lorsqu'ils ont été desséchés, ils se combinent intégralement avec les bases.

L'action de la chaleur sur l'acide gallique est extrêmement remarquable, non-seulement par la nature des produits qui naissent de cette action, mais encore par les résultats entièrement différens qu'amène une variation à peine sensible dans l'intensité de cet agent. Elle jette la plus vive lumière sur la véritable nature de l'acide gal-

lique, sur ses rapports avec le Tannin, l'acide pyrogallique, et un nouvel acide à la découverte duquel l'étude long-temps suivie de cette réaction m'a conduit.

Lorsqu'on introduit de l'acide gallique sec dans une cornue de verre dont le col est fortement incliné, et qu'on tient plongée dans un bain d'huile, on remarque que, quelques instans après que le thermomètre maintenu dans le bain marque 210 à 215°, il se manifeste un dégagement abondant d'un gaz qui n'est autre chose que de l'acide carbonique parfaitement pur, et qu'en même temps le dôme de la cornue se recouvre d'une multitude innombrable de lames cristallines d'une blancheur éclatante.

Du reste, pas la plus légère trace d'eau ni de matières empyreumatiques, et dans la cornue un résidu à peine pondérable, quelquefois même tout-à-fait nul.

Si au lieu de porter la température de la cornue à 215°, on l'élève le plus rapidement possible à 240 ou 250°; si l'on fait bouillir l'huile, il se forme encore de l'acide carbonique pur; mais au lieu de cristaux sublimés, dont il ne se manifeste plus la moindre trace, on voit apparaître de l'eau qui ruisselle le long de la paroi de la cornue, et l'on trouve dans le fond de ce vase une masse considérable d'une matière noire, brillante, insoluble, qu'on prendrait au premier aspect pour du charbon, mais qui est un véritable acide susceptible de se combiner avec les diverses bases, de les saturer complètement, et de se dissoudre à froid, sans résidu, dans une faible dissolution de potasse ou de soude.

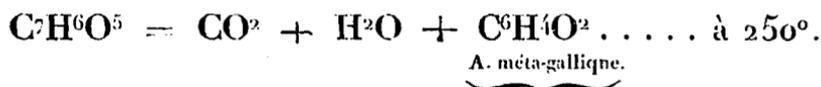
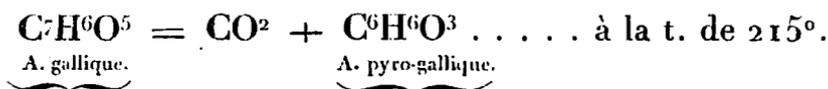
La matière blanche sublimée à 215°, est l'acide pyrogallique pur qui est représenté par la formule $C^6H^6O^3$.

Je désignerai la matière noire sous le nom d'*acide métagallique*, et décrirai plus loin ses propriétés.

Le rapport de ses élémens est exprimé par $C^6H^4O^2$.

Ainsi dans un cas, lorsqu'on chauffe l'acide gallique à 215° , il se transforme entièrement en acide carbonique, en acide pyro-gallique; et dans l'autre cas, quand on le soumet à la température de l'huile bouillante, on le change en eau, en acide carbonique et en acide méta-gallique.

Ces transformations sont aussi nettes que les équations suivantes qui les représentent :



Les phénomènes que manifeste l'acide gallique sont donc exactement du même ordre que ceux que présente l'acide méconique, lorsqu'on les soumet l'un et l'autre à l'influence d'une température modérée.

M. Robiquet a fait voir que ce dernier acide dégage abondamment de l'acide carbonique pur, soit lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, soit quand on l'expose à une température sèche de 220° , et que, dans les deux cas, il en résulte un nouvel acide différent de celui qui l'a produit, par ses propriétés, et qu'on peut représenter, d'après les analyses de M. Liébig, par l'acide méconique moins une certaine quantité d'acide carbonique.

Le nouvel acide, à une température un peu plus élevée, laisse encore dégager une nouvelle quantité d'acide carbonique pur, et produit un troisième acide, que M. Robiquet, qui l'a découvert, a nommé *acide pyro-méconique*.

L'étude bien suivie de l'action de la chaleur sur le Tannin devenait dès lors fort importante, et pouvait à son tour éclairer vivement l'histoire chimique de cette singulière substance.

En le soumettant à la température de l'huile bouillante, j'ai constaté qu'il ne se formait que de l'eau, du gaz carbonique pur, et un résidu abondant d'acide métagallique également pur.

Si l'on ne chauffe le Tannin que vers 210 à 215°, on obtient encore de l'acide carbonique, de l'eau, de l'acide métagallique en abondance, plus une certaine quantité d'acide pyrogallique, c'est-à-dire les mêmes produits que ceux que l'on obtient avec l'acide gallique, avec cette seule différence qu'on ne peut éviter, avec le Tannin, la production d'une quantité très notable d'acide métagallique, quelque soins que l'on apporte à maintenir la température stationnaire et aussi basse que le comporte la réaction.

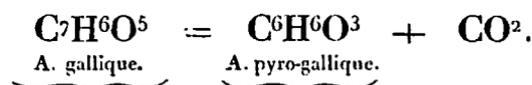
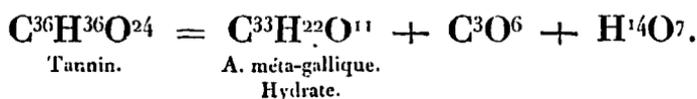
Cela tient, sans doute, à ce que la formation de l'eau précède de quelques degrés celle de l'acide pyrogallique; et, dans ce cas, l'acide métagallique, qui n'est autre chose que ce dernier moins une certaine quantité d'eau, peut seul se produire.

Quoi qu'il en soit, les seuls produits auxquels donnent naissance l'acide gallique et le Tannin, par l'application d'une chaleur modérée, sont de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide pyrogallique, et enfin de l'acide métagallique.

Quant à l'acide pyrogallique, si on l'expose à quelques degrés au-dessus de son point d'ébullition, il ne donne que de l'eau et de l'acide métagallique, sans aucune trace d'acide carbonique.

Je ne me suis pas borné à constater la formation

de ces divers produits; je les ai isolés avec le plus de soin possible, et je me suis assuré que les équations suivantes représentent exactement les résultats de l'expérience :



Qu'il me soit permis d'insister ici sur la nécessité de mesurer exactement la température à laquelle on soumet les substances organiques, et sur la nécessité, non moins grande, de l'appliquer graduellement.

Jusqu'ici on avait bien étudié l'action du feu sur le Tannin et l'acide gallique; mais pour n'avoir pas tenu compte de cette température, pour ne l'avoir pas graduée convenablement et maintenue stationnaire et uniforme, on n'avait pas obtenu les résultats que j'ai annoncés, résultats si remarquables par leur simplicité et par les lumières inattendues dont ils éclairent le point jusqu'ici le plus obscur peut-être de toute la Chimie organique.

La meilleure manière, la seule qui soit rationnelle, d'étudier l'action de la chaleur sur une matière d'origine organique, consiste à maintenir cette matière dans un bain dont on élève la température avec lenteur et uniformité. Aussitôt la manifestation d'un phénomène quelconque, on arrête immédiatement le feu, et on le maintient sta-

tionnaire pendant toute la durée de ce même phénomène. On recueille les produits, on les examine, puis on reprend ceux qui sont fixes, et on les chauffe derechef jusqu'à ce qu'on remarque la production de quelque nouveau phénomène.

C'est en opérant de la sorte, d'abord sur le Tannin et les acides gallique et pyro-gallique, ensuite sur quelques autres substances, que je suis arrivé à la découverte d'une loi générale sur la production des acides pyrogénés; loi dont j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie des Sciences, et qui m'a conduit à de nouveaux résultats qui simplifient singulièrement une des parties les plus intéressantes de la Chimie organique.

ACIDE ELLAGIQUE.

Je n'ai pu m'en procurer qu'une très petite quantité. Il se forme, comme l'a le premier observé M. Chevreul, quand on expose à l'air une infusion de noix de galle, et s'en dépose en même temps que l'acide gallique. En lavant leur mélange à l'eau bouillante on dissout ce dernier; et l'acide ellagique, repris par une eau de potasse et précipité par un acide, peut être considéré comme pur.

Chauffé à 120°, l'acide ellagique perd 11,7 p. $\frac{\circ}{\circ}$ de son poids d'eau.

0,440 d'acide sec ont donné 0,888 d'acide carbonique et 0,107 d'eau.

0,424 = 0,864 d'acide carbonique et 0,095 d'eau.

D'où :

	I.	II.
Carbone.....	55,80.....	55,69
Hydrogène.....	2,66.....	2,48
Oxigène.....	41,54.....	41,83
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule $C^7H^4O^4$; et en admettant que cette formule représente l'atome, les cristaux d'acide ellagique sont représentés par $C^7H^4O^4 + H^2O$.

Cet acide, à l'état anhydre, ne diffère donc de l'acide gallique, également anhydre, que par 1 atome d'eau.

Le fait suivant peut être considéré comme une confirmation complète de l'analyse.

Après avoir lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante le dépôt cristallin formé dans une infusion de noix de galle, je traitai le résidu par de l'acide hydro-chlorique, afin de décomposer l'ellagate et d'en précipiter l'acide; mais, au lieu d'obtenir de l'acide ellagique, je trouvai une abondante cristallisation d'acide gallique.

Je crus que je pourrais reproduire le même phénomène avec d'autre acide ellagique et lui faire prendre ce qui lui manque d'eau pour se transformer en acide gallique; mais je ne pus réussir: je reproduisis constamment l'acide ellagique. Toutefois je ne doute pas qu'en répétant plusieurs fois l'expérience, en faisant varier, soit la concentration des liqueurs ou leur température, soit leur degré d'acidité ou d'alcalinité, on ne reproduise le phénomène tel que je l'ai annoncé.

La connaissance du fait que je rapporte me coûta ce que je possédais d'acide ellagique. Tout fut ainsi transformé en acide gallique.

ACIDE PYRO-GALLIQUE.

C'est, comme l'indique son nom, l'acide qui résulte de l'action de la chaleur sur l'acide gallique. J'ai déjà fait remarquer que la température nécessaire à sa production est celle de 210 à 215°, et que lorsqu'on dépasse ce terme,

qu'on va, par exemple, jusqu'à 240 ou 250°, on n'en obtient plus la moindre trace, et qu'il est remplacé alors par un acide que j'ai appelé *méta-gallique*. Sa préparation exige donc beaucoup de précaution. Le mieux est de la faire dans un bain d'huile, dans lequel sont placés une cornue à demi remplie d'acide gallique, et un thermomètre, pour en accuser sans cesse la température.

L'acide pyro-gallique, ainsi obtenu par sublimation, est d'une blancheur comparable à celle de la neige, sous forme de lames ou d'aiguilles très allongées, excessivement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther sulfurique.

Sa réaction sur le papier bleu de tournesol est très faible, et la teinte rouge qui en résulte à peine visible.

Il entre en fusion vers 115°, et en ébullition vers 210°. Sa vapeur est incolore et très légèrement piquante. A 250°, il noircit fortement, laisse dégager de l'eau et donne un résidu abondant d'acide méta-gallique.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment avec lui des sels très solubles dans l'eau.

Celui de potasse cristallise en tables rhomboïdales d'une grande blancheur.

L'acide pyro-gallique ne trouble pas les eaux de baryte et de strontiane, et ne se colore sous l'influence des oxides solubles, que lorsqu'on fait intervenir l'action de l'oxygène.

Le persulfate de fer, versé, soit à froid, soit à chaud, dans une dissolution d'acide pyro-gallique, est instantanément ramené au *minimum*, et la liqueur prend une très belle teinte rouge, sans laisser déposer aucun précipité. Il ne se forme pas d'acide carbonique, comme cela a lieu pour le Tannin et l'acide gallique.

Si, au lieu d'acide libre, on prend un pyro-gallate

ou du peroxide de fer hydraté, on obtient une liqueur et un précipité d'un bleu-violet très intense.

Les cristaux d'acide pyro-gallique ne perdent pas de leur poids par la fusion. Ceux qui proviennent de la distillation ménagée du Tannin offrent la même composition et les mêmes propriétés que ceux que l'on obtient en sublimant l'acide gallique.

	A. pyro-gallique.	A. carbonique.	Eau.
I.	0,583.....	1,205.....	0,256
II.	0,880.....	1,830.....	0,386
III.	1,160.....	2,425.....	0,500

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.....	57,14.....	57,49.....	57,80
Hydrogène.....	4,86.....	4,86.....	4,78
Oxigène.....	38,00.....	37,65.....	37,42
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Les deux premières analyses ont été faites avec l'acide pyro-gallique provenant de l'acide gallique ; la troisième l'a été avec de l'acide pyro-gallique fourni par la distillation du Tannin.

La formule $C^6H^6O^3$ se déduit de ces trois analyses.

C'est la même que celle qu'a donnée M. Berzélius, il y a déjà un grand nombre d'années ; mais il n'avait opéré que sur de l'acide provenant de la distillation de l'acide gallique : celui que fournit le Tannin, dans la même circonstance, n'avait point été analysé jusqu'ici. Plusieurs chimistes avaient même émis l'opinion qu'il différait de l'acide pyro-gallique.

Relativement à l'analyse de l'acide pyro-gallique faite par M. Berzélius, on me permettra d'invoquer la puis-

sante autorité de ce chimiste, pour donner au travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie le degré de certitude qui pourrait lui manquer.

On a sans doute remarqué avec quelle facilité toutes les substances dont j'ai parlé sont susceptibles de se transformer les unes dans les autres, et la nature très simple des produits qui prennent naissance en même temps qu'elles. Ces produits sont constamment de l'eau et de l'acide carbonique pur; or, si l'on m'accorde de les avoir recueillis et dosés avec soin, toutes mes expériences se trouvent contrôlées par la seule analyse de M. Berzélius; car je puis toujours avec le Tannin faire de l'acide gallique, avec de l'acide gallique faire de l'acide pyrogallique, et, enfin, transformer ce dernier en acide métagallique, sans qu'il se produise jamais autre chose que de l'eau et du gaz carbonique. L'acide ellagique lui-même rentre dans la même vérification, puisqu'en absorbant de l'eau, il devient acide gallique.

La capacité de saturation, déduite de la combustion du sel neutre de plomb, m'a fourni, dans deux expériences, les nombres 791 et 795, qui sont très rapprochés de ceux qu'indique la théorie; en effet,

C^6	=	458,628.....	57,61
H^6	=	37,438.....	4,70
O^3	=	500,000.....	37,69
		796,065	100,00

ACIDE MÉTA-GALLIQUE.

On l'obtient en soumettant le Tannin ou les acides gallique et pyro-gallique à une température de 250°. Il reste dans le vase distillatoire, sous forme d'une masse

noire, très brillante, insipide et complètement insoluble dans l'eau.

La potasse, la soude, l'ammoniaque et la glucine le dissolvent avec facilité. Un acide, versé dans ces sels, en précipite des flocons noirs qui présentent la même composition que celle de l'acide obtenu par la voie sèche.

Il est presque complètement insoluble dans l'alcool.

Le méta-gallate de potasse, préparé en faisant bouillir une dissolution alcaline avec un excès d'acide méta-gallique, a une réaction neutre sur les couleurs végétales. Il forme des précipités noirs avec les sels de plomb, de fer, de cuivre, de magnésie, de zinc, d'argent, de chaux, de baryte et de strontiane.

L'acide méta-gallique dégage avec effervescence l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude; mais il est sans action sur le carbonate de baryte, sans doute en raison de son extrême insolubilité, et de celle, non moins grande, du méta-gallate de baryte.

0,285 d'acide méta-gallique, obtenu par la distillation de l'acide gallique, ont donné 0,693 d'acide carbonique et 0,101 d'eau.

0,380 *id.* provenant du Tannin, ont fourni 0,123 d'eau et 0,920 d'acide carbonique.

0,458 du même acide, dissous dans la potasse, précipité par l'acide hydro-chlorique, lavé et séché à 120°, ont donné 1,110 d'acide carbonique et 0,158 d'eau.

Ces nombres correspondent à ceux qui suivent :

	I.	II.	III.
Carbone.....	67,25.....	66,94.....	67,01
Hydrogène.....	5,92.....	3,85.....	3,82
Oxigène.....	28,83.....	29,21.....	29,17
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

La formule $C^6H^4O^2$ va très bien avec ces analyses. Elle est d'ailleurs en parfaite harmonie avec les phénomènes qui naissent de l'action de la chaleur sur les acides gallique, pyro-gallique et le Tannin.

0,780 de méta-gallate d'argent ont fourni une quantité de métal correspondant à 0,420 d'oxide; d'où l'on tire le nombre 1,249 pour le poids de l'atome de l'acide méta-gallique.

1,273 du même sel d'argent = 0,170 d'eau et 1,592 d'acide carbonique. En faisant la déduction de l'oxide, on trouve que la composition de l'acide méta-gallique, dans le sel d'argent, est représentée par les nombres,

Carbone.....	72,86
Hydrogène.....	3,18
Oxigène.....	23,96
	<hr/>
	100,00

La formule théorique déduite de cette analyse, est :

C^{12}	=	917,256.....	73,10
H^6	=	37,438.....	2,98
O^3	=	300,000.....	23,92
		<hr/>	<hr/>
		1254,694	100,00

L'atome de l'acide méta-gallique indiqué par la formule $C^{12}H^8O^4$, quand il est isolé, devient $C^{12}H^6O^3$ lorsqu'on l'analyse dans les sels, c'est-à-dire que la saturation lui fait perdre 1 atome d'eau.

M. P. Boullay a annoncé, il y a quelques années, que l'ulmine présentait la même composition que l'acide pyro-gallique, avec lequel elle était isomérique. Comme il m'importait de connaître les véritables rapports qui existent entre ces deux corps, j'ai analysé l'ulmine avec

beaucoup de soin ; mais je lui ai trouvé une composition fort différente de celle que lui avait assignée M. Boullay. Elle contient beaucoup plus de carbone et d'hydrogène.

La cause de la différence de ses analyses avec les miennes tient à l'extrême difficulté que l'on éprouve à brûler l'ulmine. Cette difficulté est telle, qu'il faut une température d'un rouge blanc pour la vaincre, et cette chaleur ne pouvait être obtenue dans des tubes de verre blanc, dont on se servait encore lors de la publication du travail de M. Boullay.

Ce chimiste, qui avait d'ailleurs signalé lui-même combien est difficile la combustion de l'ulmine, conservait quelques doutes sur l'exactitude de ses analyses, et allait les reprendre lorsque je lui ai communiqué mes résultats.

Quand on expose à l'influence simultanée de l'air et d'un excès d'alcali, le Tannin et les acides gallique et pyro-gallique, ces matières se détruisent avec rapidité et se transforment en une matière colorante rouge, qui reste en dissolution avec une certaine quantité d'acide carbonique, toujours beaucoup plus faible que le poids de l'oxygène absorbé.

M. Chevreul est le premier qui ait attiré l'attention des chimistes sur le fait remarquable de la décomposition des gallates.

La matière colorante qui se produit dans ces diverses circonstances paraît être la même, et ne se précipite pas de la dissolution lorsqu'on vient à traiter celle-ci par un acide.

On peut l'obtenir à l'état de liberté en saturant par l'acide hydro-chlorique la liqueur rouge alcaline, évaporant à sec, et traitant le résidu par l'alcool. La matière colorante seule se dissout.

Dans un prochain Mémoire, je traiterai de ses propriétés, ainsi que de l'ulmine, qui paraît se rapprocher d'elle sous plusieurs rapports. Je me propose également de poursuivre l'examen des diverses espèces de Tannin, et de voir si les substances que l'on a désignées sous ce nom, ne seraient pas des combinaisons d'un seul et même Tannin avec des matières organiques variables faisant fonction de base. Déjà je me suis assuré qu'en distillant le cachou avec précaution, on obtient des cristaux blancs qui présentent toutes les propriétés de l'acide pyro-gallique; mais des expériences nombreuses sont encore nécessaires pour pouvoir émettre une opinion quelconque sur cette importante question.

En résumant les principaux faits rapportés dans ce Mémoire, on arrive aux conclusions suivantes :

Le Tannin peut être obtenu avec facilité, en abondance et dans un état de pureté complète, par le procédé que j'ai fait connaître.

C'est un acide dont la composition est fort simple, qui se combine intégralement avec les diverses bases, les sature, et forme avec elles des sels parfaitement définis.

L'acide gallique ne préexiste pas dans la noix de galle; il est le produit de l'action de l'air sur le Tannin qu'elle renferme.

A une température de 215° , l'acide gallique se transforme en acide carbonique et en acide pyro-gallique purs; de telle sorte qu'un atome de ce dernier, plus un atome de gaz carbonique, représente exactement un atome d'acide gallique.

L'acide ellagique, qui paraît se former dans les mêmes circonstances que l'acide gallique, n'en diffère que par un atome d'eau, et peut, en s'hydratant, devenir lui-même acide gallique.

A son tour l'acide pyro-gallique peut se transformer par l'action de la chaleur en eau et en acide méta-gallique, ces acides ne différant l'un de l'autre que par de l'eau.

La place du Tannin, qu'il serait plus convenable d'appeler *acide tannique*, est marquée à côté de celle de l'acide gallique lui-même. Il existe entre eux une grande analogie, relativement à l'action de la chaleur et à celle des bases s'exerçant sous l'influence de l'air. Peut-être contiennent-ils un radical commun; mais, sans s'arrêter à des hypothèses toujours plus ou moins vagues, ce sont, dans l'état actuel de la science, deux acides différens.

Le Tannin deviendra sans doute un médicament précieux, car il doit être aux végétaux astringens ce que la quinine, par exemple, est au quinquina.

La facilité avec laquelle il peut être obtenu, le fera sans doute substituer, comme réactif, à l'infusion de noix de galle, dont la couleur brune foncée et la constitution complexe peuvent altérer, dans certains cas, la netteté d'un résultat.